



Modelagem e Dinâmica de uma Coluna de Absorção de CO₂ para Purificação de Biogás

Iago Santos Mesquita

Projeto de Final de Curso

Orientadores

Prof^ª. Raquel Massad Cavalcante, D.Sc
Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc

Dezembro de 2019

MODELAGEM E DINÂMICA DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO DE CO₂ PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Iago Santos Mesquita

Projeto de Final de Curso submetido ao Corpo Docente da Escola de Química, como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

Aprovado por:

Andréa Pereira Parente, D. Sc.

Ricardo Pires Peçanha, Ph.D.

Fabiana Valéria da Fonseca, D.Sc.

Orientado por:

Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.
(orientadora – presidente da banca)

Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.
(co-orientador)

Rio de Janeiro, RJ - Brasil
Dezembro de 2019

CIP - Catalogação na Publicação

S582m Santos Mesquita, Iago
MODELAGEM E DINÂMICA DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO
DE CO₂ PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS / Iago Santos
Mesquita. -- Rio de Janeiro, 2019.
108 f.

Orientadora: Raquel Massad Cavalcante.
Coorientador: Marcellus Guedes Fernandes de
Moraes.

Trabalho de conclusão de curso (graduação) -
Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de
Química, Bacharel em Engenharia Química, 2019.

1. Modelagem e Dinâmica. 2. Absorção de CO₂. 3.
Purificação de Biogás. 4. Water Scrubbing. I. Massad
Cavalcante, Raquel, orient. II. Guedes Fernandes de
Moraes, Marcellus, coorient. III. Título.

AGRADECIMENTOS

“O degrau de uma escada não serve simplesmente para que alguém permaneça em cima dele, destina-se a sustentar o pé de um homem pelo tempo suficiente para que ele coloque o outro um pouco mais alto.” (Thomas Huxley)

Primeiramente, agradeço a Deus, porque sem Ele esse trabalho não seria possível.

Tenho muito a agradecer à minha família pela paciência nos meus momentos de tensão, pelos abraços quando precisei, pelos conselhos, pela confiança e por todo o apoio que sempre tem me dado, tanto na minha vida acadêmica quanto pessoal. Agradeço também àqueles, que mesmo sem laços de sangue, puderam me proporcionar afeto parecido, pelo apoio e pela força para esta caminhada.

Agradeço aos meus orientadores, que me incentivaram, transmitiram seu conhecimento e que me mostraram os caminhos para que eu pudesse desenvolver as habilidades adquiridas ao longo da graduação. Da mesma forma, agradeço aos meus colegas de graduação, que, em nossos grupos de estudo, pudemos juntos também descobrir estes caminhos.

Agradeço ao ensino público, gratuito e de qualidade, o qual pude vivenciar por quase 10 anos em minha formação como técnico (IFRJ) e engenheiro (UFRJ). Foi com ele que pude me tornar quem sou, romper abismos sociais, alcançar meus objetivos e entender melhor o mundo que vivo, tanto na sua química, quanto na sua humanidade.

Por fim, gostaria de agradecer a todos aqueles que de alguma forma me deram suporte para que eu alcançasse este degrau. Este é só mais um.

Resumo do Projeto de Final de Curso apresentado à Escola de Química como parte dos requisitos necessários para obtenção do grau de Bacharel em Engenharia Química.

MODELAGEM E DINÂMICA DE UMA COLUNA DE ABSORÇÃO DE CO₂ PARA PURIFICAÇÃO DE BIOGÁS

Iago Santos Mesquita
Dezembro, 2019

Orientadores: Prof. Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.
Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.

Sob a perspectiva da busca por fontes energéticas sustentáveis, as tecnologias de purificação de biogás tem se destacado, uma vez que permitem a produção de uma corrente gasosa com teor de metano maior que 95%. O processo *water scrubbing*, é a tecnologia mais largamente empregada, no qual o CO₂ presente no biogás é absorvido em uma coluna pressurizada por uma corrente de água sob alta vazão. Este trabalho consiste no estudo da modelagem e dinâmica destas colunas, que é fundamental para o aprimoramento das estratégias de controle destes sistemas. Este estudo foi precedido por uma revisão bibliográfica do processo e pela proposta de uma superestrutura deste. O modelo é baseado em uma abordagem de estados de equilíbrio, considerando as condições operacionais típicas e as premissas aplicáveis. Por meio dele, foi possível realizar um estudo do estado estacionário destas colunas, comparar com plantas já existentes, além de investigar possíveis relações entre suas variáveis de projeto. A dinâmica destas colunas foi estudada por um modelo linearizado de espaços de estado, considerando perturbações na composição de biogás, nas vazões de água e de gás, na temperatura e na pressão de operação. Os resultados obtidos por este modelo foram comparados com um modelo não-linearizado, baseado em uma integração pelo método de Runge-Kutta com passo variável. Os desvios entre o modelo linearizado e não linearizado foram menores que 2% para o estágio de saída de biometano, o que valida as funções de transferências obtidas no modelo de espaços de estado. O modelo dinâmico, portanto, permitiu a análise do perfil da coluna, das funções de transferências e os impactos de diferentes distúrbios sobre a composição do biometano.

Abstract of a Monography presented to Escola de Química as partial fulfillment of the requirements for the degree of Bachelor of Chemical Engineering.

MODELING AND DYNAMICS OF A CO₂ ABSORPTION COLUMN FOR BIOGAS UPGRADING

Iago Santos Mesquita
December, 2019

Supervisor: Prof. Raquel Massad Cavalcante, D.Sc.
Prof. Marcellus Guedes Fernandes de Moraes, M.Sc.

From the perspective of searching for sustainable energy sources, biogas purification technologies have stood out as they allow the production of a gas stream with a methane content greater than 95%. The water scrubbing process is the most widely used technology, in which the present biogas CO₂ is absorbed in a column pressurized with a high flow water stream. This work consists in the study of the modeling and dynamics of these columns, which is fundamental for the improvement of the control strategies of these systems. This study was preceded by a literature review of the process and the suggestion of its superstructure. The model is based on an equilibrium state approach, considering typical operating conditions and applicable assumptions. Through it, it was possible to develop a study of the columns steady state, compared with existing plants, and investigate possible relationships between their design variables. The dynamics of these columns were studied by a linear state space model, considering disturbances in biogas composition, water and gas flow rates, temperature and operating pressure. The results obtained for this model were compared with a nonlinearized model based on integration by a variable step Runge-Kutta method. The deviations between the linearized and nonlinearized model were less than 2% for the biomethane output stage, which validates the transfer functions obtained in the state space model. The dynamic model, therefore, allowed the analysis of the column profile, the transfer functions and the impacts of different disturbances on the biomethane composition.

SUMÁRIO

Capítulo 1 - Introdução.....	1
1.1 - Contextualização	1
1.2 – Objetivos	5
1.3 – Estrutura do texto.....	6
Capítulo 2 - Biogás: Definição, Histórico e Características.....	8
2.1 – Biogás: Definição e Características	8
2.2 – Biogás: Histórico	13
2.3 – Biogás: Cenário Brasileiro.....	18
Capítulo 3 - As Colunas de Absorção de CO₂ para Purificação do Biogás	21
3.1 – Os Processos de Remoção de CO ₂ do Biogás.....	21
3.2 – O Processo <i>Water Scrubbing</i>	24
3.3 – As Colunas de Absorção de CO ₂ de Biogás por Lavagem com Água sob Pressão..	33
3.4 – A Modelagem das Colunas de Absorção de CO ₂ de Biogás por Lavagem com Água sob Pressão.....	40
Capítulo 4 - A Modelagem	49
4.1 – Modelagem do Equilíbrio CO ₂ -H ₂ O nas condições de uma coluna de absorção de CO ₂ para Purificação de Biogás.....	49
4.2 – Do Balanço e das Premissas	54
4.3 – O Modelo	58
4.4 – Parâmetros para Análise Dinâmica.....	61
Capítulo 5 - Resultados e Discussão.....	63
5.1 – Integração do Processo de <i>Water Scrubbing</i>	63
5.2 - Vazão Mínima de Absorvente	64
5.3 - Número Estágios de Equilíbrio	68
5.4 - Estado Estacionário	69
5.5 - Dinâmica.....	73
Capítulo 6 - Conclusão e Perspectivas	85
Capítulo 7 - Referências	87

RELAÇÃO DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Histórico do Consumo Global Energético 2007 - 2017	1
Figura 1.1.2. Histórico da Distribuição Global do Uso de Fontes Energéticas 1965 – 2017.	3
Figura 2.1.1. Ciclo do Biogás	8
Figura 2.1.2. Esquema de Decomposição Anaeróbia	12
Figura 2.2.1. Modelo de Biodigestor Indiano	13
Figura 2.2.2. Biodigestor de Campânula	14
Figura 2.2.3. Biogás na Índia: (a) Construção de Biodigestor em Comunidade Rural e (b) Uso de Biogás para Cocção	15
Figura 2.2.4. Fazenda <i>Oril-Leader</i> , uma das Maiores Produtoras de Biogás da Europa, com geração de 5MWh	17
Figura 2.2.5. Evolução Global da Capacidade Instalada de Plantas de Biogás de Geração de Energia Elétrica	17
Figura 2.3.1. Localização de Unidades Produtoras de Biogás no Brasil	18
Figura 3.1.1. Histórico e Distribuição de Plantas de Purificação de Biogás	23
Figura 3.2.1. Unidades <i>water scrubbing</i> para Purificação de Biogás: (a) Könnern (Alemanha) e (b) Itaipu Binacional (Brasil)	25
Figura 3.2.2. Módulo de <i>WaterScrubbing</i> comercializado pela <i>Grenlane</i>	29
Figura 3.2.3. Fluxograma de Processo de Módulo <i>Water Scrubbing</i>	31
Figura 3.2.4. Distribuição Cronológica e Geográfica de Módulos de <i>Water Scrubbing</i> da Malmberg	32
Figura 3.2.5. Perfil Plantas Malmberg: Origem do Biogás (a) e Capacidade (b)	32
Figura 3.3.1. Esquemático de Colunas de Absorção: Prato (a) e Recheio (b)	34

Figura 3.3.2. Alguns Tipos de Recheios de Colunas de Absorção	36
Figura 3.3.3. Detalhe de um Prato em uma Coluna de Absorção de Pratos	37
Figura 3.3.4. Relação entre Área do <i>downcomer</i> e altura do vertedouro	38
Figura 3.4.1. Abordagem de Modelagem por Estágios de Equilíbrio.....	42
Figura 3.4.2. Propriedades Físicas Necessárias para as duas abordagens de Processos de Separação.....	45
Figura 4.1.1. Solubilidade de CO ₂ em Água a Baixas Pressões.....	51
Figura 4.1.2. Região na qual Z^0 encontra-se entre 0,98 e 1,02, na qual a aproximação para gás ideal é uma aproximação razoável	53
Figura 4.2.1. Descrição do Modelo.....	55
Figura 4.4.1. Planta de IIT Delhi	61
Figura 4.4.2. Imagem do <i>Water Scrubber</i> de IIT Delhi	61
Figura 5.1.1. Superestrutura com possíveis configurações de Unidades de Remoção de CO ₂ do Biogás por Lavagem com Água sob Pressão.....	63
Figura 5.2.1. Variações da Razão entre Vazões Volumétricas de Biogás e Água no Processo de <i>water scrubbing</i> para Produção de Biometano com 4% de CO ₂	67
Figura 5.4.1. Composição em Termos de CO ₂ para Diferentes Composições de Biogás Bruto (a) e Vazão de Biogás (b) em IIT-Delhi.....	71
Figura 5.4.2. Composição em Termos de CO ₂ para Diferentes Vazões de Líquido em IIT-Delhi	71
Figura 5.4.3. Composição em Termos de CO ₂ para Diferentes Pressões da coluna de IIT-Delhi	73
Figura 5.5.1. Resposta da Composição do Biogás Purificado frente a Perturbações Degrau na Composição da Carga	78

Figura 5.5.2. Resposta da Composição do Biogás Purificado frente a Perturbações na Vazão de Água (a) e de Biogás (b).....	79
Figura 5.5.3. Resposta da Composição do Biogás Purificado frente a Perturbações Degrau na Pressão (a) e Temperatura (b) da Coluna.....	81
Figura 5.5.4. Resposta do Teor de CO ₂ na Fase Gasosa em Cada Estágio (n) frente ao Aumento de 50 % Composição de Biogás da Carga (a) e Aumento de 50 % Vazão de Biogás da Carga (b)	82
Figura 5.5.5. Comparação do Perfil da Coluna: Modelos Linearizados e Não Linearizado para (a) Perturbações com Aumento de 50% Composição da Carga (b) Aumento de 25% na Vazão de Biogás em cada estágio “n”	83

RELAÇÃO DE TABELAS

Tabela 2.1.1 Produção de Biogás em Função do Tipo de Esterco	9
Tabela 2.1.2. Composição Típica do Biogás	10
Tabela 2.1.3. Comparativo do Poder Calorífico do Biogás com Diferentes Composições e com Outros Combustíveis Gasosos	11
Tabela 2.3.1. Unidades Públicas de Geração de Biogás em Operação	19
Tabela 2.3.2. Unidades Privadas de Alta Capacidade de Geração de Biogás em Operação.	20
Tabela 3.1.1. Principais Processos de Sequestro de CO ₂ de Biogás	22
Tabela 3.2.1. Custo dos Diferentes Processos de Purificação do Biogás.....	25
Tabela 3.2.2. Vantagens e Desvantagens da Lavagem com Água sob Pressão	26
Tabela 3.2.3. Vantagens dos tipos de <i>water scrubbing</i>	28
Tabela 3.3.1. Tamanho do Recheio de acordo com Diâmetro da Coluna.....	36
Tabela 3.3.2. Dados de Colunas de Absorção de CO ₂ de biogás por <i>Water Scrubbing</i> Instaladas	39
Tabela 3.4.1. Panorama dos Trabalhos Desenvolvidos de Modelagem de <i>Water Scrubbing</i>	40
Tabela 4.1.1. Valores de Coordenadas Críticas e Fator Acêntrico para CO ₂	52
Tabela 4.1.2. Coeficiente de Compressibilidade para 4 Cenários Limites por Correlações Generalizadas de Pitzer	52
Tabela 4.4.1. Parâmetros Médios de Operação de IIT Delhi	62
Tabela 4.4.2. Parâmetros do Recheio IMTP #15	62
Tabela 5.3.1. Relação Molar Água/CO ₂ na Coluna de Absorção a Pressão de 2 a 12 bar, considerando critério econômico do fator de absorção	68
Tabela 5.4.1. Composição de CO ₂ predita pelo Modelo no Biogás em cada Estágio da Coluna de Absorção de IIT-Delhi	69
Tabela 5.5.1. Funções de Transferência para Perturbações na Composição e Vazão do Biogás de Entrada, Vazão de Água e Pressão e Temperatura da Coluna.....	77

LISTA DE SÍMBOLOS

Latina

a	área superficial por volume de recheio
A	fator de absorção
A_c	área interna da coluna
A_d	área do <i>Downcomer</i>
C	concentração molar
C_h	constante de holdup do recheio
D_c	diâmetro da coluna
E	fator de eficiência de Murphree
Fr	número de Froude
g	aceleração da gravidade
H	constante de Henry
Ha	número de Hatta
h_c	altura da coluna
h_w	altura do vertedouro
K	constante de equilíbrio líquido-vapor
L	vazão molar de líquido
l_w	largura do vertedouro
M	fator de retenção molar de líquido
MM	massa molar
n	número de mols
N	fluxo molar
P	Pressão absoluta
Re	número de Reynolds
T	temperatura
u	velocidade superficial da água na coluna
V	vazão molar de biogás

x	composição molar na fase líquida
y	composição molar na fase vapor
Z	fator de compressibilidade

Grega

\mathcal{A}	Densidade de área interfacial
ε	porosidade do recheio
ρ	massa específica
κ	coeficiente global de transferência de massa
κ'	coeficiente local de transferência de massa
τ	taxa de transferência de massa dada em termos de densidade
ω	fator acêntrico
Φ	fração não absorvida
μ	viscosidade da água

Sobrescritos/Subscritos

1, 2,3	estágio
<i>biogás</i>	propriedade intensiva do biogás
H_2O	propriedade intensiva da água
<i>c</i>	propriedade crítica
<i>i</i>	componentes genérico
<i>in</i>	variável na corrente de entrada na coluna
<i>mín</i>	valor médio
<i>mín</i>	valor mínimo
<i>n</i>	estágio genérico
<i>out</i>	variável na corrente de saída da coluna
<i>r</i>	propriedade relativa
<i>ss</i>	estado estacionário

Siglas

CAPEX	<i>Capital Expenditure</i>
ELECNRTL	Electrolyte non-random two-liquid
ELV	Equilíbrio Líquido-Vapor
EPE	Empresa de Pesquisa Energética
GEE	Gás de Efeito Estufa
GNC	Gás Natural Combustível
HEPT	Altura Equivalente de Prato Teórico
HPWS	High Pressure Water Scrubber
NAPWS	Near Atmospheric Pressure Water Scrubber
NRTL	Non-random two-liquid model
NRTL-RK	Non-random two-liquid model-Redlich–Kwong
OPEX	Operational Expenditure
PME	Programa de Mobilização Energética
PSA	Pressure Swing Absorption
TEP	Tonelada Equivalente de Petróleo
UNIQ-RK	Universal Chemical-Redlich–Kwong
UNIQUAC	Universal Quasichemical

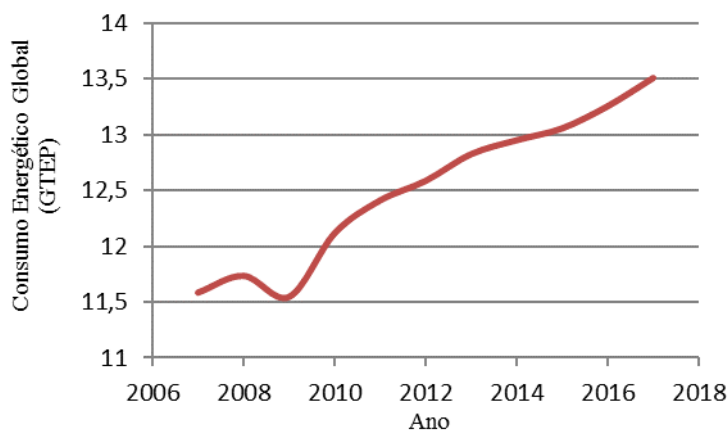
Introdução

1.1 - Contextualização

Energia e desenvolvimento sempre foram peças interdependentes de um mesmo jogo. Na maioria dos países cujo consumo de energia comercial *per capita* está abaixo de uma tonelada equivalente de petróleo (TEP) por ano, as taxas de mortalidade infantil, analfabetismo e fertilidade total são elevadas, enquanto a expectativa de vida é baixa. Ultrapassar a barreira 1 TEP/*capita* parece ser, portanto, essencial para o desenvolvimento. À medida que o consumo de energia comercial *per capita* aumenta para valores acima de 2 TEP (ou mais), como é o caso dos países desenvolvidos, as condições sociais tem um incremento considerável. O consumo médio *per capita* nos países industrializados da União Europeia é por volta de 3 TEP/*capita* e o mundial, de 1,7 TEP/*capita* (BRITISH PETROLEUM COMPANY, 2018).

Dada a dependência entre a energia e o desenvolvimento das nações, é natural que se suponha um aumento contínuo da demanda energética global, conforme ilustra a Figura 1.1.1.

Figura 1.1.1. Histórico do Consumo Global Energético 2007 – 2017



Fonte: Adaptado de BRITISH PETROLEUM COMPANY, 2018.

De fato, ao longo de sua história, a humanidade buscou sanar tal demanda crescente de energia explorando diversas fontes: força humana, tração animal, vapor, carvão, petróleo e derivados, água, vento, eletricidade, biomassa, dentre outras. Todavia, se, por um lado, o aproveitamento das diversas formas de energia contribui para o desenvolvimento, por outro, apresenta limites, paradigmas e desafios à medida que seus impactos sobre o meio ambiente e a vida humana se manifestam (ACIOLI, 1994).

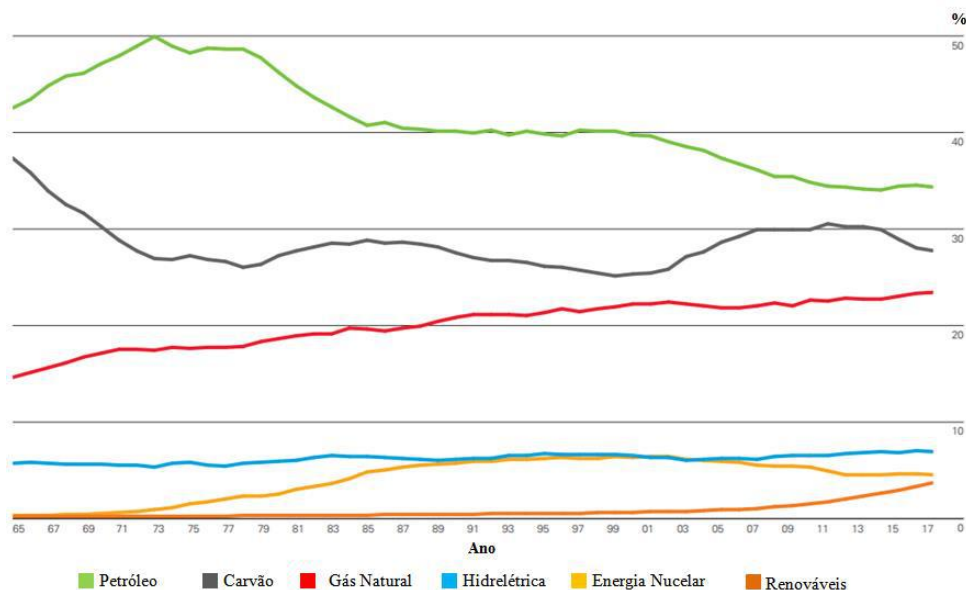
Neste sentido, destaca-se a energia gerada a partir de combustíveis fósseis, como o petróleo, em função das contradições atreladas ao seu uso e desenvolvimento. A utilização intensiva de combustíveis fósseis, desde a revolução industrial e acentuada após a Segunda Guerra Mundial, melhorou decisivamente a qualidade de vida das sociedades industrializadas, revolucionou o estilo de vida, criando novos padrões de comportamento e de consumo, condições as quais possibilitaram a explosão demográfica e crescimento econômico nos últimos dois séculos (DUARTE SANTOS, 2007). No entanto, esta dependência energética não teve somente desdobramentos positivos: a utilização massiva dos combustíveis fósseis provocou um aumento da emissão de gases de efeito de estufa (GEE) para a atmosfera, em especial de dióxido de carbono (CO_2).

Devido a este processo e também, em menor parte, à intensificação do desmatamento em escala mundial, a concentração atmosférica do CO_2 aumentou de 290 ppm em 1880, antes da revolução industrial, até atingir um valor médio de 405 ppm no ano de 2017 (EKWURZEL, 2017). A emissão de GEE, acentuada pela ação antropogênica, intensifica a absorção de radiação solar atmosférica, acelera o aquecimento global e, em última instância, desestabiliza os ecossistemas terrestres. A utilização intensiva dos combustíveis fósseis é, portanto, incompatível com a preservação do meio ambiente, uma vez que provoca alterações climáticas potencialmente prejudiciais para a maioria das nações, para o atual modo de vida e para as gerações futuras (DUARTE SANTOS, 2009).

Motivada pela necessidade de redução das emissões de CO_2 , inicia-se uma tendência mundial pela busca por fontes energéticas alternativas ao petróleo. O histórico da distribuição global do uso das fontes energéticas (Figura 1.1.2) confirma tal tendência, ainda

que discreta. Através dele, pode-se observar a tendência de redução do uso de petróleo como fonte energética frente a um aumento discreto de fontes renováveis.

Figura 1.1.2. Histórico da Distribuição Global do Uso de Fontes Energéticas 1965 – 2017



Fonte: Adaptado de BRITISH PETROLEUM COMPANY, 2018.

Tais mudanças, de fato, ainda são pequenas frente à demanda global por políticas sustentáveis. Entretanto, deve-se observar que, apesar das soluções tecnológicas hoje existentes reduzirem drasticamente as emissões de GEE e outros impactos ambientais, muitas delas ainda são mais dispendiosas que as opções convencionais, tornando-se um entrave à competição internacional na economia mundial e às novas políticas energéticas. Tendo consolidado o paradigma entre o avanço do acúmulo de capital e o desenvolvimento industrial das nações frente às necessidades de preservação do meio ambiente, fizeram-se necessários acordos internacionais que regulassem o desenvolvimento econômico sobre os pilares da sustentabilidade.

Em novembro de 2015, quase duzentos países aprovaram o chamado Acordo de Paris, um marco internacional que busca reduzir as emissões de gases de efeito estufa na atmosfera em quantidade suficiente para manter o aquecimento global abaixo de 2° C, além de redobrar esforços para limitar o aumento da temperatura a 1,5°C. Este foi o mais recente esforço multilateral para a construção sólida de uma arquitetura de regulação internacional

no contexto das mudanças climáticas. Os países signatários comprometeram-se a elaborar uma estratégia global “para proteger o sistema climático para gerações presentes e futuras”. (UNFCCC, 2015). Além disso, o documento busca incrementar a capacidade dos países de se adaptarem às mudanças climáticas, levando em conta a “segurança alimentar”. Por último, defende conseguir com que os “fluxos financeiros” caminhem para uma economia com baixa em emissões de gases de efeito estufa.

Em termos práticos, o Acordo de Paris atrela o desenvolvimento dos países signatários à implementação de políticas sustentáveis e ao incremento de utilização de energias renováveis e mais limpas em uma estrutura econômica regulada por créditos de carbono¹. Logo, o crescimento econômico e o avanço industrial global passam a ser condicionados ao desenvolvimento de fontes energéticas alternativas aos combustíveis fósseis.

Neste cenário, o biogás apresenta-se como uma alternativa interessante, uma vez que os resíduos sólidos são, em última instância, convertidos em energia. Isto é, a matéria orgânica gerada por diferentes fontes pode ser oxidada a uma mistura gasosa rica em metano, a ser utilizada como combustível, e as cinzas, ricas em nutrientes, utilizadas como biofertilizantes. A mistura gasosa advinda da oxidação da matéria orgânica é chamada biogás e apresenta teores de metano maiores que 50 % e, em média, 35% de dióxido carbono (BMELV, 2010). As pesquisas avançam no sentido de tornar o biogás aplicável aos mesmos fins energéticos do gás natural: aquecimento, combustível automotivo e geração de energia elétrica.

Destaca-se que o gás advindo dos biodigestores indianos já é aplicado domesticamente há mais de 50 anos. No entanto, os teores de CO₂ elevados impedem que o biogás seja diretamente utilizado como combustível automotivo ou para fins de cogeração de

¹ Créditos de Carbono são documentos que dão aos seus detentores o direito de poluir. Estes créditos podem ser um atrativo para que as empresas de países em desenvolvimento, como é o caso do Brasil, invistam em projetos de Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL), que dão direito aos créditos de carbono, e vendam estes para os países desenvolvidos que estão obrigados a atingirem suas metas de redução de emissão de gases. Cada Crédito de Carbono é formado pela não emissão ou captura de uma tonelada de dióxido de carbono da atmosfera (CASARA, 2009).

energia: o gás carbônico atua como diluente do poder calorífico do biogás e acelera processos corrosivos em motores e turbinas. Por este motivo, a remoção de CO₂ é a principal operação nos processos de purificação de biogás.

O processo mais popular é a lavagem com água sob pressão – mais conhecido como *water scrubbing*. Os *water scrubbers* são colunas de absorção de CO₂ (recheadas ou de pratos) que se utilizam da diferença de solubilidade de CO₂ e CH₄ em água. Operam com pressões de 2 a 12 bar, a temperatura ambiente, e podem exigir operações auxiliares associadas, como a regeneração de água ou a recuperação de metano.

No entanto, há poucos trabalhos que descrevam detalhadamente as unidades de *water scrubbing*. Um entendimento mais profundo quanto ao histórico do desenvolvimento deste processo, as unidades em operação assim como as operações auxiliares e o modo como podem ser combinadas são fundamentais para avanços significativos na engenharia de processo destas plantas.

Assim como a descrição do processo, os modelos que descrevem os *water scrubbers* são escassos na literatura. Há apenas alguns trabalhos no cenário mundial que descrevem o estado estacionário dessas colunas, e poucos os que descrevem a dinâmica. De fato, o aprimoramento das estratégias de controle destas plantas depende da associação das pesquisas tanto na engenharia do processo como na modelagem da dinâmica das colunas de absorção de CO₂ do biogás com água sob pressão. Por outro lado, o desenvolvimento destas estratégias pode incrementar a qualidade do biometano, reduzir custos de operação e tornar o biometano uma alternativa cada vez mais interessante de substituição do gás natural.

1.2 – Objetivos

Sob esta perspectiva, este trabalho propõe um estudo de um modelo dinâmico capaz de descrever o processo de absorção em colunas de purificação de biogás que utilizem lavagem com água sob pressão. Para este objetivo geral, os seguintes objetivos específicos são contemplados:

i) uma revisão bibliográfica do cenário de aplicação de biogás no Brasil e no mundo, destacando sua evolução histórica. Esta revisão também contempla dados experimentais de plantas já existentes associada a uma descrição detalhada do processo de *water scrubbing*, bem como as possibilidades de associação de operações neste processo;

ii) uma análise dos principais parâmetros envolvidos no processo de absorção deste processo, como estudo precedente à modelagem;

iii) um modelo que descreva as colunas de absorção de *water scrubber* e

iv) um modelo dinâmico que prediga o comportamento dos *water scrubbers* frente aos principais tipos de perturbações destas unidades (composição do biogás de carga, vazões de biogás ou de líquido, pressão e temperatura);

v) uma comparação entre o modelo dinâmico linearizado desenvolvido, capaz de fornecer as funções de transferência do processo, com um modelo dinâmico não linearizado, a fim de quantificar os desvios consequentes da linearização.

1.3 – Estrutura do texto

Para o desenvolvimento destes objetivos, o trabalho é estruturado da seguinte forma:

No Capítulo 1, foi realizada uma breve introdução ao tema do trabalho, exposta a sua relevância, além da definição dos objetivos gerais e específicos do mesmo, bem como o detalhamento dos demais capítulos.

No Capítulo 2, será apresentado um panorama do uso do biogás como fonte energética. Este capítulo conta com a definição e caracterização deste recurso e com o histórico de desenvolvimento de suas aplicações.

No Capítulo 3, será exposta uma visão geral das tecnologias de purificação de biogás, juntamente com uma revisão bibliográfica do processo de *water scrubbing*. Esta revisão contempla tanto dados experimentais de plantas já existentes, como das modelagens já implementadas para estas colunas de absorção.

O Capítulo 4 consiste em um detalhamento do modelo utilizado para análise dinâmica deste processo. Neste capítulo, será apresentada a metodologia para a abordagem por estágios de equilíbrio, os limites e desvios associados à modelagem termodinâmica do equilíbrio líquido-vapor na coluna e os parâmetros utilizados para análise dinâmica.

No Capítulo 5 serão apresentados os resultados obtidos, tanto da análise dinâmica, quanto da análise do estado estacionário, dos parâmetros de projetos e das possíveis integrações de processo.

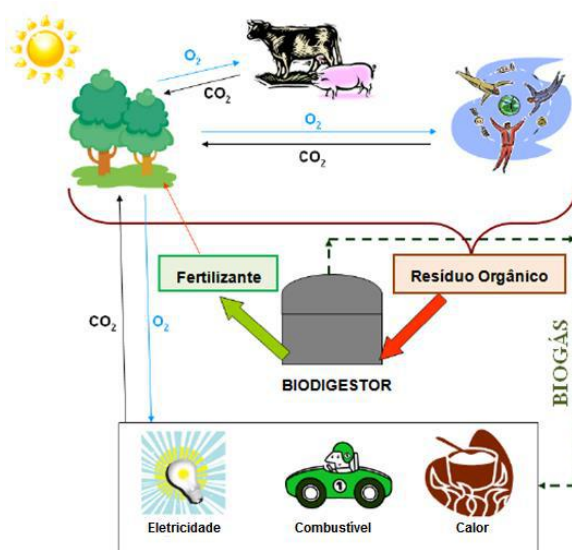
Por fim, no Capítulo 6, serão apresentadas as principais conclusões obtidas no trabalho e sugestões para etapas consecutivas a serem desenvolvidas em trabalhos futuros.

Biogás: Definição, Histórico e Características

2.1 – Biogás: Definição e Características

Biogás pode ser definido como uma mistura gasosa combustível, produzida através da digestão anaeróbia, processo fermentativo que tem como finalidade a remoção de matéria orgânica, a formação de biogás e a produção de biofertilizantes ricos em nutrientes (PECORA, 2006). Salienta-se que, por sua natureza, o biogás é o único energético que possui pegada de carbono² negativa em seu ciclo (Figura 2.1.1), gerando créditos de carbono, os quais podem ser vendidos por seus respectivos produtores (BRASIL, 2017).

Figura 2.1.1. Ciclo do Biogás



Fonte: MINDE, 2013.

Além dessa importante vantagem ambiental, há outras externalidades positivas que fazem este energético altamente competitivo e estratégico:

² O termo “Pegada de carbono” é uma medida associada à quantidade total das emissões de gases do efeito estufa causada diretamente e indiretamente por uma pessoa, organização, evento ou produto (WIEDMANN, 2008)

i) a descentralização da produção: o biogás pode ser consumido no próprio local de produção (sem necessidade de redes de transporte ou distribuição), pode ser transportado via Gás Natural Comprimido (GNC) ou injetado em gasodutos de distribuição;

ii) a destinação e o tratamento de passivos ambientais simultâneos ao processo de produção de biogás, através da digestão anaeróbica de substratos orgânicos;

iii) a produção concomitante de biofertilizantes, produtos de elevado valor estratégico para a produção agrícola;

iv) a produção flexível e possivelmente alternada de energia elétrica e biometano: Esta característica permite considerá-lo também como fonte geradora contínua, ao contrário de outras energias renováveis (BRASIL, 2017).

Diferentemente do álcool da cana-de-açúcar e de óleos extraídos de outras culturas (milho, soja e mamona, por exemplo), o biogás não compete com a produção alimentar (BARRERA, 2003). Isto se deve ao fato de que ele pode ser obtido a partir de resíduos agrícolas, excrementos animais e lixo urbano (orgânico). De fato, as fontes para a produção de biogás são diversas: papel, jornais, sobras de comida, capins, resíduos de cervejarias, fezes (bovinos, coelhos e aves), resíduos de abatedouro, resíduos de grãos, soro de queijo, lixo urbano e esgoto (GRYSCHKEK, 1983).

Cada matéria-prima terá um potencial distinto de geração de biogás, como exemplifica a Tabela 2.1.1. Resíduos altamente fibrosos (casca de arroz, bagaço de cana), considerados de baixa digestibilidade, apresentam um potencial menos atrativo que materiais ricos em amido (grãos), proteína (restos e sangue de abatedouro), celulose (gramíneas) e outros carboidratos (GRYSCHKEK, 1983).

Tabela 2.1.1 Produção de Biogás em Função do Tipo de Esterco

Tipo de Esterco	Nm ³ biogás/kg de resíduo
Bovino	0,04
Suíno	0,35
Avícola	0,43

Fonte: NOGUEIRA, 1986.

A mistura gasosa formada na digestão anaeróbica é composta principalmente de metano (50% - 75% em volume) e dióxido de carbono (25% - 50% em volume). O biogás contém ainda traços de gás hidrogênio, sulfeto de hidrogênio, amônia, dentre outros gases (Tabela 2.1.2). A sua composição é influenciada principalmente pelos substratos utilizados, pela técnica de fermentação e pelas diferentes tecnologias de construção de usinas (KALTSCHMITT, 2001).

Tabela 2.1.2. Composição Típica do Biogás

Componente	Concentração (% v/v)
Metano	50 % - 75 % em vol.
Dióxido de Carbono	25 % - 45 % em vol.
Água	2% - 7 % em vol.
Sulfeto de Hidrogênio	20 - 20.000 ppm
Nitrogênio	< 2% em vol.
Oxigênio	<2% em vol.
Hidrogênio	<1% em vol.

Fonte: BMELV, 2010

Por ser composto majoritariamente por metano e dióxido de carbono, o biogás possui densidade menor que o ar e, por isso, apresenta menor risco de explosão à medida que sua acumulação se torna mais difícil. Em condições normais de produção, não apresenta toxicidade, uma vez que os teores de monóxido de carbono são menores que 0,1%. Entretanto, as impurezas nele presentes podem torná-lo corrosivo: por exemplo, a presença de gás sulfídrico em níveis relativamente elevados pode levar a corrosão de cobre, latão e aço (CRIBARI, 2004).

O poder calorífico do biogás está diretamente relacionado com a concentração de metano existente na mistura gasosa. A Tabela 2.1.3 ilustra a relação entre o teor de metano e o poder calorífico do biogás e compara com outros combustíveis gasosos:

Tabela 2.1.3. Comparativo do Poder Calorífico do Biogás com Diferentes Composições e com Outros Combustíveis Gasosos

Combustível	Poder Calorífico Inferior (kcal/Nm ³)
Biogás: 40% CH ₄ e 60% CO ₂	3424
Biogás: 60% CH ₄ e 40% CO ₂	5136
Biogás: 75% CH ₄ e 35% CO ₂	6420
Gás Natural	7600
Metano	8725
GLP	25775

Fonte: CRIBARI, 2004.

Gerar a maior quantidade de metano possível é, portanto, o objetivo no processo de biodigestão. O teor de metano é influenciado por parâmetros do processo tais como a temperatura de fermentação, nível de carga do reator e tempo de retenção hidráulica, bem como pela biodessulfurização e por distúrbios no processo. Um entendimento mais profundo da rota metabólica de produção de metano a partir de resíduos orgânicos fez-se necessária para otimização das tecnologias de biodigestão.

Em 1890, Van Senus verificou que a decomposição anaeróbia era feita por vários microrganismos. De fato, a formação do biogás ocorre em quatro fases (Figura 2.1.2) descritas a seguir:

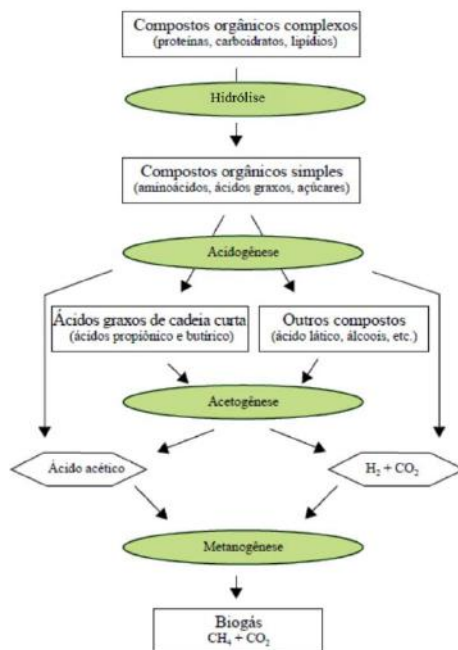
i) hidrólise: compostos orgânicos complexos (carboidratos, proteínas e lipídios) são decompostos em substâncias menos complexas, como aminoácidos, glicídios e ácidos graxos;

ii) acidogênese: os compostos intermediários formados são então decompostos em ácidos graxos de cadeia curta, gás carbônico e hidrogênio. Adicionalmente, formam-se também pequenas quantidades de ácido lático e alcoóis;

iii) acetogênese: ácidos graxos de cadeia curta, ácido lático e alcoóis são convertidos em ácido acético, gás carbônico e hidrogênio;

iv) metanogênese: as arqueas metanogênicas estritamente anaeróbias convertem principalmente o ácido acético, o hidrogênio e o dióxido de carbono em metano. Portanto, a diminuição da concentração do principal diluente do biogás (CO_2), na fase da digestão, está associada à otimização da etapa metanogênica (WANDREY,1983).

Figura 2.1.2. Esquema de Decomposição Anaeróbia



Fonte: BMELV, 2010

Na realidade, as quatro fases da decomposição anaeróbia ocorrem paralelamente em um processo de estágio único. No entanto, uma vez que as bactérias têm exigências diferentes quanto ao seu *habitat*, tais como o pH e a temperatura, deve ser definido um meio termo em relação à tecnologia do processo. Como os microrganismos metanogênicos são o elo mais fraco da biocenose e os mais sensíveis a distúrbios, em virtude de sua baixa taxa de crescimento, as condições do meio têm de ser adaptadas às suas necessidades (OECHSNER, 2009).

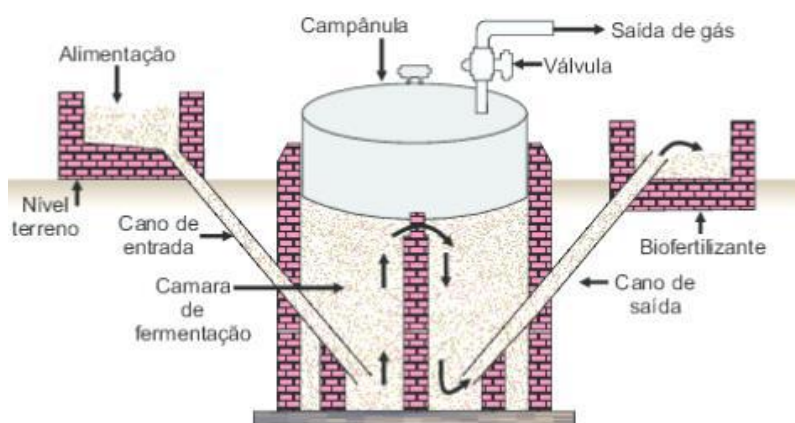
Destaca-se que não somente as rotas biológicas foram objeto de pesquisa ao longo da história: os mecanismos de produção, as unidades de tratamento e as próprias características desta fonte energética já possuem décadas de pesquisa e desenvolvimento pulverizadas em diversas nações.

2.2 – Biogás: Histórico

De fato, na Natureza, existem diversos ambientes propícios ao desenvolvimento da digestão anaeróbica, como os pântanos, os estuários, os mares e lagos, as usinas de carvão e as jazidas petrolíferas. Estes sistemas anaeróbios possuem concentrações baixas de oxigênio, facilitando a reprodução de bactérias metanogênicas, as quais geram, através de uma rota biológica bem definida, uma mistura gasosa rica em metano e gás carbônico. Da observação casual da combustão natural desse gás na superfície de regiões pantanosas, o ser humano tomou ciência da possibilidade de produzir gás combustível, a partir de resíduos orgânicos (GRYSCHK, 1983).

A data de descoberta do então denominado "gás dos pântanos" é do ano de 1667, embora existam sugestões que apontem seu uso desde o aquecimento de banhos na Assíria, já no século X a.C. Somente um século após sua descoberta, foi reconhecida a presença de metano nesta mistura gasosa, por Alessandro Volta, em 1776 (CLASSEN, 1999). No século XIX, Ulysse Grayon, aluno de Louis Pasteur, sintetizou biogás em laboratório através da fermentação anaeróbica de uma mistura de estrume e água, a 35 °C. Todavia, o primeiro biodigestor produtor de biogás foi instalado apenas em 1857, em Bombaim, na Índia, com modelo descrito conforme Figura 2.2.1 (NOGUEIRA, 1986).

Figura 2.2.1. Modelo de Biodigestor Indiano



Fonte:(FONSECA, 2009)

O modelo pioneiro de biodigestor (modelo indiano) caracteriza-se por ser composto por uma campânula (uma tampa em forma de sino), como gasômetro, a qual é mergulhada sobre a biomassa em fermentação, conforme ilustra Figura 2.2.2. Sua estrutura é composta também por uma parede central que divide o tanque de fermentação em duas câmaras, permitindo que o material circule pelo interior da câmara (DEGANUTTI, 2002). Este modelo, portanto, possui pressão de operação constante, ou seja, o gasômetro tende a deslocar-se verticalmente aumentando o volume de acordo com o aumento da produção de biogás. Deganutti (2002) afirma ainda que, o fato de o gasômetro estar disposto sobre o substrato ou sobre o selo d'água reduz as perdas durante o processo de produção do gás.

Figura 2.2.2. Biodigestor de Campânula



Fonte: FONSECA, 2009.

Indubitavelmente, a pesquisa e o desenvolvimento de biodigestores foram pioneiros na Índia, onde, em 1939, o Instituto Indiano de Pesquisa Agrícola, em Kanpur, desenvolveu a primeira unidade de geração de biogás. Em 1950, Patel instalou o primeiro biodigestor de sistema contínuo. Segundo Nogueira (1986), os sucessos obtidos fomentaram os indianos a se aprofundarem em pesquisas na área, formando o *Gobar Gas Institute* (1950), em Ajitmal, (Norte da Índia), coordenado por Ram Bux Singh. Os resultados das pesquisas conduzidas neste instituto promoveram a difusão da metodologia de biodigestores como forma de tratar os dejetos animais, obter biogás e conservar o efeito fertilizante da biomassa, “povoando” com quase meio milhão de unidades o interior deste país. Hoje diversos núcleos familiares constroem biodigestores próximos às suas plantações e o utilizam principalmente para aquecimento (Figura 2.2.3).

Figura 2.2.3. Biogás na Índia: (a) Construção de Biodigestor em Comunidade Rural e (b) Uso de Biogás para Cocção



Fonte: Adaptado de BARRERA, 2003.

Contemporaneamente, outros países empreenderam esforços, ainda que menores, no desenvolvimento de tecnologias de biodigestão. São exemplos o tanque anaeróbico desenvolvido pelo alemão Karl Imhoff (o tanque de Imhoff) e as pesquisas desenvolvidas pelo fazendeiro Fry na África do Sul, em 1960. No entanto, pelo menos até o final do século XX, China e Índia mantiveram-se como hegemônicas no que tange à biodigestão (NOGUEIRA, 1986).

O interesse da China pelo uso de biodigestores deveu-se originalmente a questões militares, no período da Guerra Fria. Frente às ameaças de ataques às suas principais geradoras de energia, a pulverização de biodigestores de pequeno porte ao longo de seu território configurou-se como uma opção interessante na preservação de sua sobrevivência energética. Desde então, a implantação destes transformou-se em uma questão vital, incrustada em suas lógicas de política internacional: com esta tecnologia, o país mais populoso do mundo conseguiu uma alternativa para gerir melhor seus resíduos e promover a descentralização energética (BARRERA, 2003).

Com a crise energética de 1973, a tecnologia de biodigestão passou a ser uma opção adotada com mais ênfase por outros países. O exemplo mais próximo é o biodigestor construído na Granja do Torto, em Brasília, em 1979, o primeiro do Brasil. O projeto instalado na sede do governo tinha como objetivo demonstrar a possibilidade da instalação de uma unidade produtora de baixo custo de investimento. Além disso, o governo no início

da década de 80, com o Programa de Mobilização Energética (PME), estimulou a instalação de modelos semelhantes em propriedades rurais. Na época, foram instalados cerca de 7 mil biodigestores nas regiões sul, sudeste e centro-oeste. Todavia, problemas operacionais, relacionados em especial à falta de informações e treinamento, tornaram o sistema de baixa eficiência. Como consequência, a maioria dos produtores rurais abandonou tais unidades (BARIN, 2009).

Apenas no início do século XXI, com as políticas energéticas e climáticas mais incisivas adotadas pela União Europeia, é que foi possível observar um desenvolvimento substancial nas plantas de produção de biogás fora da Ásia. São exemplos o *White Paper for a Community Strategy and Action Plan* (1997), o qual estabelecia que 6% da energia consumida deveria ser produzida por fontes renováveis e o Pacote Clima-Energia (2008), que fixava a meta de “três vintes” até 2020: reduzir 20% das emissões de GEE, elevar para 20% a representação de fontes renováveis em sua matriz energética e aumentar em 20% a sua eficiência energética (SCARLAT, 2018). .

Na Europa, o grande desenvolvimento das pesquisas distanciou-se do uso local de biogás e caminhou no sentido de plantas de co-geração, isto é, que fornecessem não somente o gás combustível, mas que gerassem energia elétrica - as plantas de cogeração, CHP (*Combined and Heat Power Plants*). Neste novo cenário, o biogás não se limita à geração de energia para a própria fazenda, mas o produtor se torna um exportador de calor, combustível automotivo e energia elétrica para outras regiões. (SCARLAT, 2018).

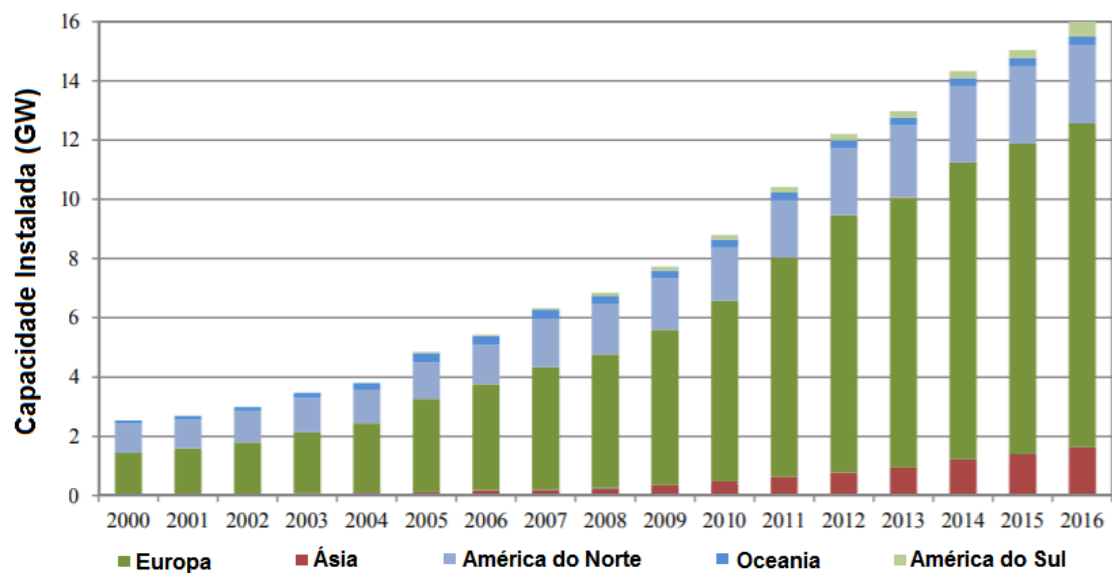
Com o passar dos anos, as metas de desenvolvimento sustentável firmadas pela União Europeia se projetaram sobre o mundo através dos acordos globais, como o Protocolo de Kyoto e, mais recentemente, o Acordo de Paris. Tais reflexos motivaram outras nações, inclusive o Brasil, a mimetizarem o modelo das CHP de biogás europeias como ferramentas para alcançar tais metas. No entanto, a Europa, com suas plantas de grande porte (Figura 2.2.4) ainda assume papel hegemônico no cenário mundial, conforme aponta Figura 2.2.5.

Figura 2.2.4. Fazenda *Oril-Leader*, uma das Maiores Produtoras de Biogás da Europa, com geração de 5MWh



Fonte: CIBiogás, 2017.

Figura 2.2.5. Evolução Global da Capacidade Instalada de Plantas de Biogás de Geração de Energia Elétrica

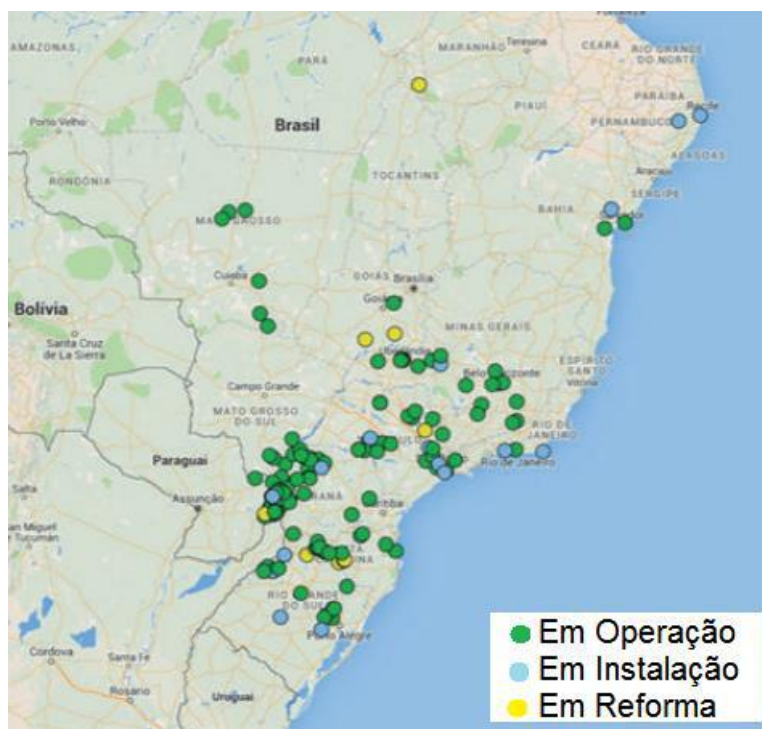


Fonte: Adaptado de *Ministry of New and Renewable Energy*, 2016.

2.3 – Biogás: Cenário Brasileiro

No Brasil, de acordo com o último Relatório de Biogás e Biometano do MERCOSUL, em 2015, existiam 127 unidades produtoras de energia a partir de biogás, com uma produção estimada de 1,6 milhões de Nm³/dia (CIBiogás, 2017). Além destas, havia 22 unidades em planejamento ou instalação e 10 em reforma, totalizando 153 unidades cadastradas (Figura 2.3.1).

Figura 2.3.1. Localização de Unidades Produtoras de Biogás no Brasil



Fonte: CIBiogás, 2017.

No estado do Rio de Janeiro, há exemplos de unidades geradoras como o aterro de Gramacho e a Usina Dois Arcos, em São Pedro da Aldeia. Todavia, segundo a EPE, tais unidades não estão em operação atualmente, conforme Tabela 5. Essa tabela ainda revela dados importantes na produção nacional: i) há 39 unidades públicas em operação; ii) As 3 unidades de grande porte estão localizadas na região Sul, que também é a região com maior número de unidades; iii) 41 % destas unidades produzem energia elétrica; iv) Mais da metade são de pequeno porte (56%).

Tabela 2.3.1. Unidades Públicas de Geração de Biogás em Operação

Estado	Cidade	Resíduo	Energia Gerada	Capacidade (Nm ³ /h) ³
SC	Vargeão	Suinocultura	Elétrica	1.872,66
SP	Valinhos	Indústria de alimentos ou bebidas	Elétrica	604,17
PR	Maringá	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	600,00
PR	Planaltina do Paraná	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	500,00
MG	Lavras	Suinocultura	Elétrica	432,15
SP	Itu	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	400,00
SP	Mococa	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	400,00
MG	Sete Lagoas	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	319,00
SP	Jaguariúna	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	240,00
SP	Jacaré	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	220,00
MG	Montes Claros	Esgoto	Térmica	210,00
MG	Juatuba	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	170,00
SP	Agudos	Indústria de alimentos ou bebidas	Térmica	170,00
PR	Entre Rios do Oeste	Suinocultura	Elétrica	144,05
MS	São Gabriel do Oeste	Suinocultura	Elétrica	126,04
MG	Patos de Minas	Suinocultura	Elétrica	115,71
MG	Uberlândia	Suinocultura	Mecânica	112,87
MT	Itiquira	Suinocultura	Elétrica	104,17
SC	Faxinal dos Guedes	Suinocultura	Mecânica	91,51
MG	Uberlândia	Suinocultura	Mecânica	72,60
RS	Carlos Barbosa	Codigestão de resíduos e efluentes	Elétrica	70,83
SC	Abelardo Luz	Suinocultura	Elétrica	64,29
SC	Irani	Suinocultura	Térmica	57,20
MT	Tapurah	Suinocultura	Elétrica	50,42
PR	Cascavel	Suinocultura	Elétrica	50,00
SC	Irani	Suinocultura	Térmica	38,13
MG	Uberlândia	Suinocultura	Mecânica	38,04
PR	Entre Rios do Oeste	Suinocultura	Elétrica	31,25
SC	Faxinal dos Guedes	Suinocultura	Térmica	30,51
PR	Marechal Cândido Rondon	Suinocultura	Elétrica	29,17
PR	Irati	Suinocultura	Elétrica	23,77
MG	Ituiutaba	Suinocultura	Elétrica	21,11
MG	Pouso Alegre	Esgoto	Térmica	18,00
PR	Toledo	Suinocultura	Térmica	12,50
MG	Nova Ponte	Bovinocultura de leite ou de corte	Elétrica	7,58
PR	Mariluz	Bovinocultura de leite ou de corte	Térmica	4,11
SP	Santa Cruz do Rio Pardo	Codigestão de resíduos e efluentes	Térmica	1,25
SP	Cabrália Paulista	Codigestão de resíduos e efluentes	Térmica	0,83

Fonte: EPE, 2018.

³ As vazões de biogás são dadas a 0°C e 1 atm.

Salienta-se que a produção nacional também conta com o capital privado, em geral com unidades menores. A Tabela 2.3.2 descreve algumas delas.

Tabela 2.3.2. Unidades Privadas de Alta Capacidade de Geração de Biogás em Operação

Unidade	Local	Aplicação	Capacidade (Nm ³ /h)	Efluente Utilizado
Granja Haacke (2009)	Santa Helena/PR Foz do Iguaçu/PR	Combustível Veicular	42	Avicultura e Bovinocultura
Condomínio Ajuricaba (2013)	Marechal Candido Rondon/PR	Energia Elétrica	50	Suinocultura e Bovinocultura
Consórcio Verde Brasil (2012)	Montenegro/RS	Combustível Veicular	500	Avicultura, bovinocultura, abatedouros, indústria de celulose de sucos cítricos
Granja Genética Pomerode (2014)	Pomerode/SC	Energia Térmica em Indústria	125	Suinocultura, resíduos orgânicos de restaurantes, resíduos da industrialização de arroz

Fonte: CIBiogás, 2017

Ainda assim, o potencial desperdiçado de biogás no Brasil ainda é vultoso. O levantamento realizado pela ABiogás em 2015 constatou que são desperdiçados 50 milhões m³/dia de biogás no setor sucroenergético, 15 milhões de m³/dia no setor de alimentos e 6 milhões de m³/dia no setor de saneamento: um total de 71 milhões m³/dia, de biometano distribuído ao longo do território nacional, o equivalente a 44% do diesel ou 73% do gás natural consumido no país (CIBiogás,2017).

As Colunas de Absorção de CO₂ para Purificação do Biogás

3.1 – Os Processos de Remoção de CO₂ do Biogás

De fato, o biogás é uma alternativa para a substituição do gás natural por uma fonte renovável e de origem não fóssil. Todavia, a viabilidade desta substituição enfrenta alguns desafios atrelados às características inerentes ao biogás. São eles:

- i) A mistura gasosa produzida nos biodigestores é de baixa pressão e volume específico elevado, o que a torna inadequada para o armazenamento de energia;
- ii) O alto teor de CO₂, que atua como um diluente do metano, reduz o poder calorífico, o tempo de chama e os limites de inflamabilidade deste combustível;
- iii) A presença de material particulado e de gases ácidos (CO₂ e H₂S) pode elevar os custos de capital com os dutos e equipamentos;
- iv) A diluição promovida pelo CO₂ pode elevar os custos transporte (BUDZIANOWSKI, 2016).

Portanto, a utilização do biogás para geração de energia elétrica e, principalmente, como combustível automotivo exige tratamento prévio como objetivo de aumentar o poder calorífico do gás e sua qualidade, além de evitar danos aos equipamentos. O processo de purificação de biogás consiste em elevar o teor de metano, remover contaminantes (CO₂, H₂S e material particulado) e adequá-lo às especificações dos motores e turbinas (SALAZAR, 2014).

O biogás purificado, constituído essencialmente de metano, é denominado biometano (ANP, 2015) e, por isso, as CHP de biogás são também chamadas de unidades geradoras/ produtoras de biometano. A geração de biometano tem como etapa principal a remoção de CO₂, uma vez que nela é possível alcançar um teor de metano maior que 90%.

A etapa de remoção do dióxido de carbono é necessária, sobretudo, quando se objetiva a injeção do biometano na rede de gás natural. Com o aumento do teor de metano, é possível ajustar as propriedades comburentes aos padrões previstos na legislação do país. A Tabela 3.1.1 apresenta de forma resumida as características dos principais processos de sequestro de CO₂ do biogás. Os fatores determinantes na escolha do processo são a composição do gás, a qualidade do produto obtido, a quantidade de metano perdida e os custos de tratamento, variáveis conforme a situação local (BMELV, 2010).

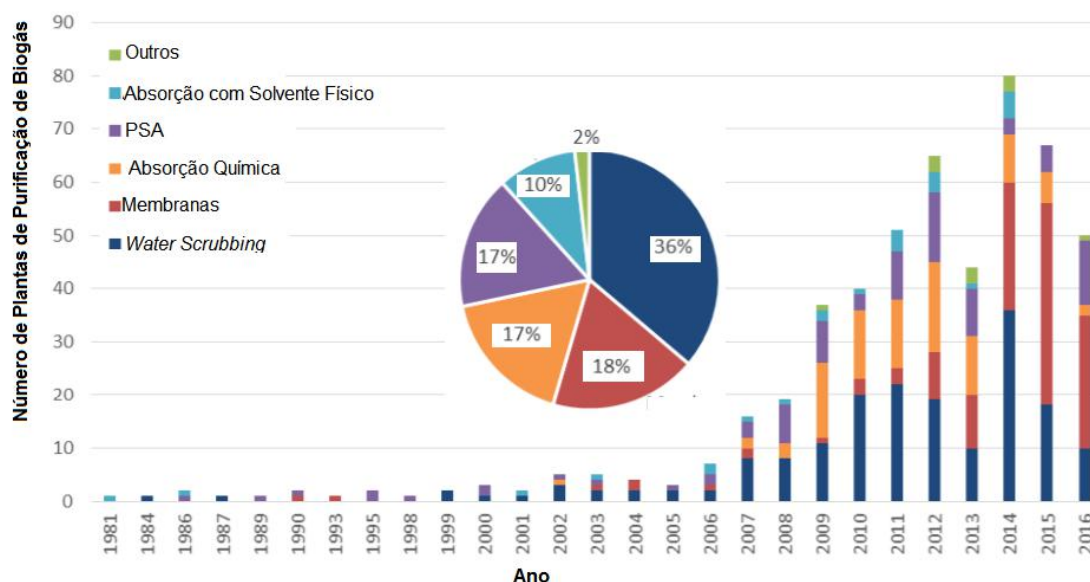
Tabela 3.1.1. Principais Processos de Sequestro de CO₂ de Biogás

Processo	Teor CH₄ biometano	Remoção de H₂S	Remoção H₂O	Perdas CH₄	Exige calor?	Consumo Elétrico	Custo Reagentes
Adsorção com peneiras moleculares (PSA)	> 97 %	Não	Não	Alta	Não	Alto	Não
Lavagem com água sob pressão	> 98 %	Não	Não	Alta	Não	Alto	Não
Tratamento com aminas	> 99 %	Sim	Não	Alta	Muito	Baixo	Sim
Lavagem com solvente físico (Genosorb)	> 96 %	Sim	Sim	Alta	Pouco	Alto	Sim
Processo de separação por membranas	> 96 %	Não	Não	Alta	Não	Alto	Não
Processo criogênico	> 98 %	Não	Não	Baixa	Não	Alto	Não

Fonte: Adaptado de BMELV, 2010.

O histórico de implementação destes processos passou a ser significativo a partir de 2006 (IEA Bioenergy, 2017). Tal fato é ilustrado na Figura 3.1.1, que também fornece um panorama histórico da implementação de cada tipo de processo de purificação de biogás no mundo.

Figura 3.1.1. Histórico e Distribuição de Plantas de Purificação de Biogás



Fonte: Adaptado de IEA Bioenergy, 2017.

Destaca-se que há outros processos em fase de pesquisa não citados na Tabela 3.1.1, como o sequestro de CO₂ por atividade fotossintética de microalgas (SILVA, 2017) e a utilização de outros solventes químicos: hidróxidos de sódio, de potássio ou de cálcio e sais de aminoácidos são alguns exemplos (ABDEEN, 2016). Contudo, os processos mais amplamente utilizados são adsorção por peneiras moleculares (PSA), separação por membranas e a lavagem com água sob pressão (*water scrubbing*).

Amplamente utilizada, a tecnologia PSA, baseada na adsorção de CO₂ em carvão ativado ou zeólitas, representam atual estado da arte dos processos de sequestro de CO₂ do biogás. Adotados em vários projetos na Alemanha, nação com maiores avanços nas tecnologias de purificação de biogás, os sistemas PSA consistem em quatro a seis adsorvedores conectados paralelamente, a depender da duração dos ciclos do processo, os quais são: adsorção (recepção do vapor de H₂O e CO₂ a uma pressão de 6 a 10 bar), dessorção (por despressurização), evacuação (dessorção subsequente pela aplicação de gás bruto ou tratado) e pressurização. Esta configuração de equipamento proporciona concentrações de CH₄ de cerca de 97% em volume. Rendimentos podem ser incrementados com reciclo do gás de exaustão do compressor e aumento do número de ciclos (BMELV,

2010). Entretanto, a tecnologia PSA é mais adequada para pequenas escalas, apresenta perdas de metano que podem chegar a 5 % e permite baixo controle de fluxo. Por esses motivos, a lavagem com água sob pressão, processo mais conhecido como *water scrubbing*, é muitas vezes preferido, sendo o processo de purificação de biogás mais utilizado na Europa (BMELV, 2010). O desenvolvimento de materiais poliméricos tem tornado também o processo por membrana cada vez mais atrativo.

O processo de membrana realiza a separação do metano e demais componentes do gás com base nas diferentes velocidades de difusão que as diferentes moléculas de gás apresentam em função do seu tamanho. Por causa do seu tamanho reduzido, a molécula de metano se difunde mais rapidamente pela maioria das membranas que o dióxido de carbono e o sulfeto de hidrogênio através da maioria das membranas adotadas. A pureza do gás pode ser ajustada pelo tipo de membrana, pela superfície da membrana, pela velocidade do fluxo e pelo número de estágios de separação. Todavia, os altos custos com pressurização do sistema tornam este processo muito oneroso (BMELV, 2010). O avanço do processo de membrana se deve à utilização de nova tecnologia, com difusão gás-líquido, que opera a pressão próxima à atmosférica. Água, a uma pressão de bombeio menor que a do biogás do processo é utilizada como meio de difusão.

Apesar dos avanços dos processos de membrana, o processo de *water scrubbing* ainda é o presente na maioria das plantas, como aponta a Figura 3.1.2. Este processo é detalhado na Seção 3.2.

3.2 – O Processo *Water Scrubbing*

O processo mais utilizado para purificação do biogás é a lavagem com água sob pressão, principalmente, devido ao seu custo mais baixo frente a outros processos (Tabela 3.2.1). Em 2015, das 462 plantas de purificação de biogás do mundo, 162 utilizavam a lavagem com água sob pressão (HAHN, 2014).

Tabela 3.2.1. Custo dos Diferentes Processos de Purificação do Biogás

Processo de Purificação de Biogás	Custo por 1 Nm ³ de biometano (€)
<i>Water scrubbing</i>	0,15
Membranas	0,22
PSA	0,26
Absorção com Aminas	0,28
Processo Criogênico	0,40

Fonte: UBAYDULLAEV, 2010.

Este processo é relativamente simples e consiste na passagem do CO₂ da fase gasosa para a líquida (água) em temperatura próxima à ambiente, em colunas de absorção (de pratos ou recheadas) operando de 1 a 12 bar (Figura 3.2.1). O detalhamento sobre as vantagens e desvantagens deste processo se encontra na Tabela 3.2.2.

Figura 3.2.1. Unidades *water scrubbing* para Purificação de Biogás: (a) Könnern (Alemanha) e (b) Itaipu Binacional (Brasil)



(a)

(b)

Fonte: Adaptado de CIBiogás, 2017

Tabela 3.2.2. Vantagens e Desvantagens da Lavagem com Água sob Pressão

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• Alta Eficiência de Separação (biometano > 97%)• Unidades de fácil instalação e manutenção• Baixo custo de regeneração do absorvente (água)• Tolerante para traços de impurezas do biogás• Necessária apenas uma coluna (em contraste com os múltiplos estágios de membranas)• Perdas de CH₄ menores que o processo PSA• Sem utilização de reagentes químicos (em contraste com outros processos de absorção física/ química)• Corrosão reduzida (água é menos corrosiva que os solventes químicos/ físicos)	<ul style="list-style-type: none">• Custos significante em termos de CAPEX (coluna e compressor) e OPEX (compressor e bombas)• Baixa flexibilidade em termos de variação da qualidade do biogás bruto (50 a 100 %)• Custo energético alto para unidades que operam sob alta pressão e com regeneração de água• Reciclo de água rica em CO₂ pode diminuir vida útil da planta• No caso de coluna empacotada, pode ocorrer entupimento devido a crescimento bacteriano

Fonte: Adaptado de BUDZIANOWSKI, 2016.

A tecnologia do processo de *water scrubbing* tem como princípio a diferença de solubilidade entre CH₄ e CO₂ em água. Todavia, a solubilidade de CO₂ em água, apesar de bem maior que a de metano, também não chega a ser elevada, sendo necessário o uso de colunas pressurizadas. Existem dois tipos destas colunas:

- **NAPWS** (*Near-Atmospheric Water Scrubbing*): colunas absorvedoras que operam a pressão próxima à atmosférica e utilizam altas vazões de água ou
- **HPWS** (*High Pressure Water Scrubbing*): colunas absorvedoras que operam a pressões de 8 a 12 bar, as quais exigem menores vazões de água.

O tipo de coluna absorvedora define as características dos demais sistemas de uma planta de absorção de CO₂ de biogás. Como principal exemplo destes sistemas secundários, cita-se o Sistema de Regeneração de Água, que tem por objetivo a liberação do CO₂

absorvido para atmosfera e o retorno da água regenerada para a coluna absorvedora. Destaca-se que estes sistemas são necessários apenas quando não existe uma fonte de água de baixo custo disponível próxima à unidade operação (rios e efluentes de estações de tratamento de esgoto, por exemplo). No entanto, para plantas NAPWS, cuja absorção por volume de absorvente já é reduzida, as exigências com a pureza da água são maiores e podem limitar as possíveis fontes utilizadas. Outra oportunidade raramente explorada está associada ao uso da água rica em CO₂ na piscicultura, no cultivo de algas, lentilhas ou azollas⁴. Mutuamente, os resíduos de biomassa produzidos em tais cultivos podem ser utilizados como fonte para a produção de biogás (BUDZIANOWSKI, 2016).

Entretanto, quando o custo de utilidades com água passa a ser significativo, é recomendado a utilização de um sistema de regeneração, o qual pode ser composto por um tanque de desgaseificação ou um *stripper* (SUN, 2015).

Os tanques de desgaseificação são tanques largos e abertos que armazenam a água rica em CO₂, permitindo uma desgaseificação lenta, espontânea e com baixo consumo de energia. São viáveis apenas em sistemas que operam com absorvedoras a baixas pressões e baseiam-se unicamente na transferência de massa promovida pelo diferencial de concentração entre a água rica em CO₂ e o CO₂ presente no ar.

Já os *strippers* são mais estreitos, possuem maior eficiência de regeneração e são mais comumente encontrados nas plantas já comercializadas. Seu princípio de funcionamento baseia-se no arraste de CO₂ promovido pela passagem de uma corrente de ar sob alta vazão. Podem ou não ser aquecidos (BUDZIANOWSKI, 2016).

Além do *stripper*, em plantas HPWS, pode ser inserido um vaso de *flash*. Sob alta pressão, não há um incremento apenas na solubilidade de CO₂, mas também na de metano. Portanto, nas HPWS, as perdas de metano se intensificam. A inclusão de um vaso de *flash*, a uma pressão de aproximadamente 2 bar, tem por objetivo separar água do metano absorvido,

⁴A *azolla* é uma planta aquática que possui uma alga capaz de absorver o nitrogênio do ar atmosférico, vivendo no interior de suas folhas. É utilizada como fonte de nitrogênio e outros macro e micronutrientes na cultura arrozeira irrigada e como aceleradora da decomposição da palhada do arroz, facilitando o melhoramento do solo para o plantio subsequente (RUSCHEL, 1990).

o qual retorna ao segundo estágio de compressão. Nas NAPWS, as perdas de CH₄ são discretas, e o vaso de *flash* é dispensável (BUDZIANOWSKI, 2016).

Além do uso facultativo de um vaso de *flash*, as HPWS requerem um sistema auxiliar de preparação do biogás composto por dois estágios de compressão. A compressão aumenta a temperatura do biogás e, portanto, exige uma etapa de resfriamento antes da alimentação na coluna. As NAPWS trabalham apenas com ventiladores que impulsionam o biogás para as colunas.

As plantas de absorção de CO₂ de biogás necessitam ainda de outros sistemas auxiliares: O biometano que sai do topo da coluna absorvedora necessita ser seco e comprimido a 200 bar (sistema auxiliar de finalização). Além disso, biofiltros podem ser aplicados, principalmente em plantas com *stripper* com aquecimento.

Na verdade, a escolha de uma configuração ou outra de planta exige uma análise de diversos aspectos: espaço disponível, disponibilidade de água, disponibilidade de implementação de segurança e automação de processo necessária a uma planta de alta pressão, dentre outros. Em geral, as plantas NAPWS são difundidas para instalações de menor produção, enquanto que, se utilizada para produção de energia em escalas maiores, o investimento inicial maior nas HPWS é vantajoso e estas devem ser preferidas. A Tabela 3.2.3 enumera as vantagens de cada configuração de planta:

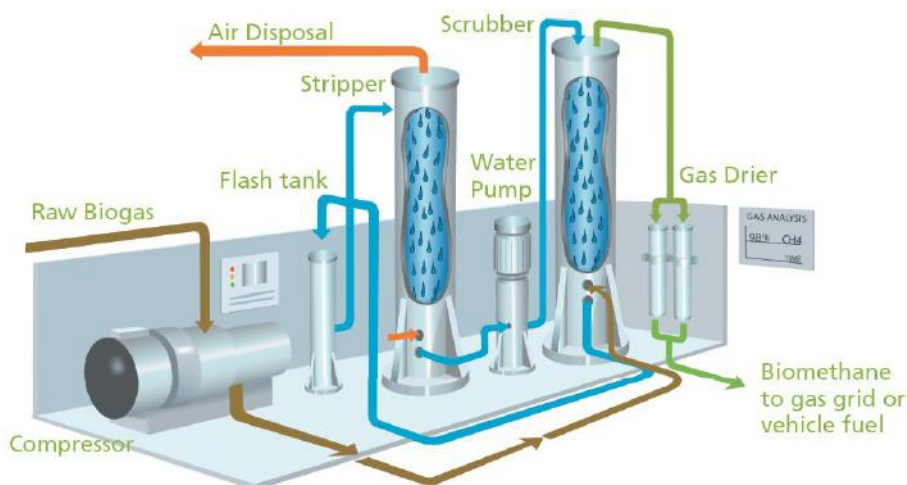
Tabela 3.2.3. Vantagens dos tipos de *water scrubbing*

NAPWS	HPWS
<ul style="list-style-type: none"> • Não requer compressão e resfriamento prévio (redução de custo energético); • Menores riscos operacionais; • Menores custos com material das colunas; • Perdas de metano reduzidas; • Menor investimento inicial; 	<ul style="list-style-type: none"> • Menor consumo de água e, conseqüentemente, menores perdas de água; • Uso de colunas e <i>strippers</i> menores; • Por trabalhar com vazões de água menores, há redução das perdas de carga e dos custos de bombeio; • Devido à absorção mais intensa, são menores as exigências com a pureza da fonte de água; • Por utilizar colunas menores, caso sejam recheadas, os custos com regeneração e/ou substituição do recheio são menores.

Fonte: Adaptado de BUDZIANOWSKI, 2016

Atualmente, já são comercializados na Europa módulos de purificação de biogás por lavagem com água sob pressão (Figura 3.2.2). Os principais fornecedores são Malmberg Water AB, Greenlane Biogas, Econet, Ökobit, DMT e Schmack Carbotech.

Figura 3.



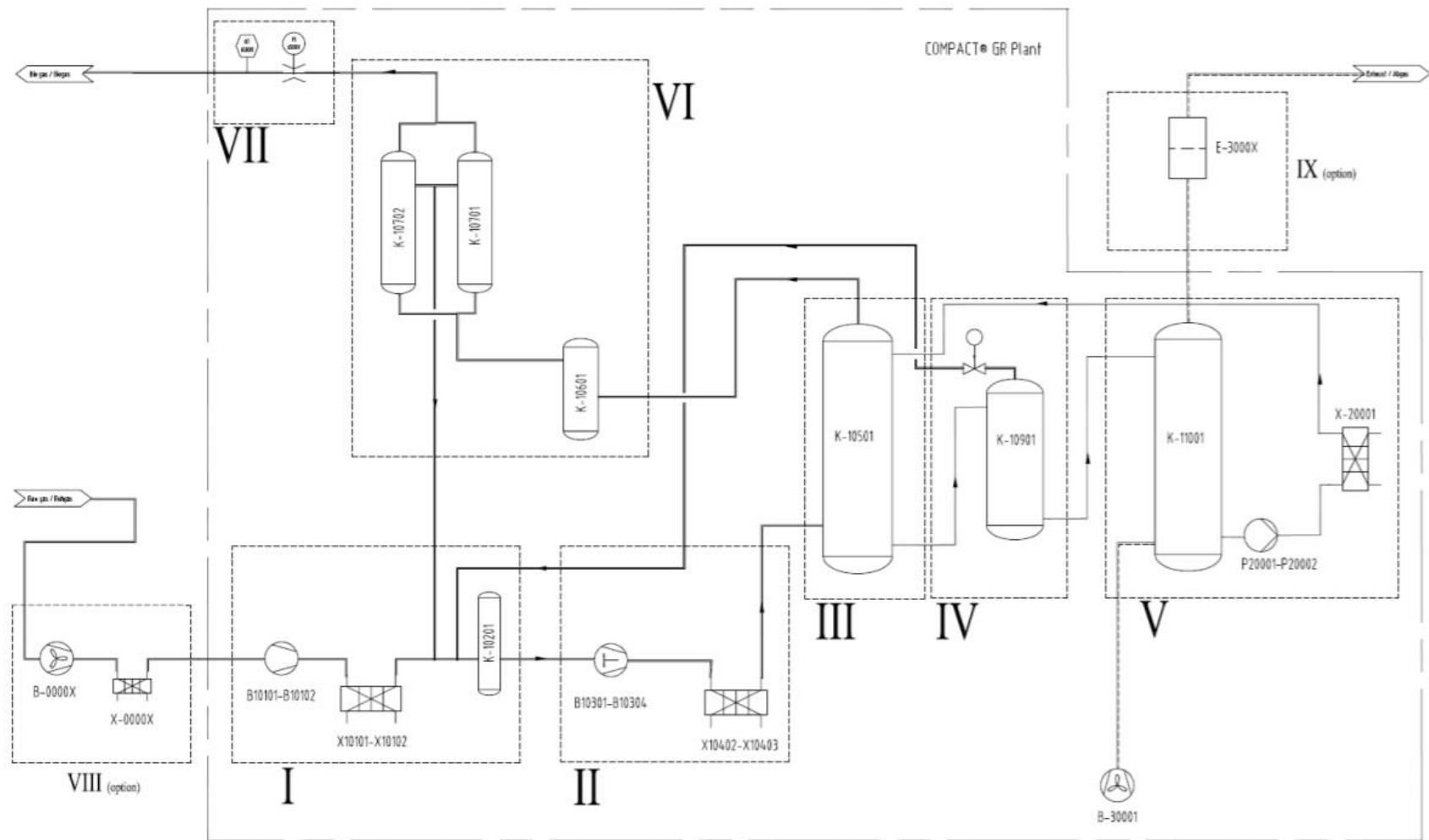
Fonte: SURREY, 2018

O funcionamento destes módulos, em geral do tipo HPWS, inclui as seguintes etapas, destacadas no fluxograma de processo da Figura 3.2.3:

- **Etapa I:** O biogás bruto alimentado no sistema é comprimido, resfriado a temperatura ambiente em um trocador de calor e segue para um vaso de separação de condensados;
- **Etapa II:** Segundo estágio de compressão e ajuste de temperatura. Nesta etapa, é possível recuperar parte do calor do processo e utilizá-lo para aquecimento de edifícios ou da própria câmara de digestão;
- **Etapa III:** Biogás comprimido e resfriado é encaminhado à coluna absorvedora, onde ocorre a captura de CO₂;
- **Etapa IV:** Metano solubilizado em água é recuperado por despressurização em um tanque de *flash*;
- **Etapa V:** CO₂ é removido da água em um *stripper*. Água regenerada é bombeada para a coluna de absorção;

- **Etapa VI:** Biogás pobre em CO_2 é bombeado para um separador de condensados e, em seguida, para um estágio de adsorção, onde é removida a água presente no biogás pobre em CO_2 ;
- **Etapa VII:** Análise de teor de CH_4 , CO_2 , H_2S , NH_3 , CO , SO_2 , O_2 e água, temperatura, pressão e vazão do biometano;
- **Etapa VIII:** Ventiladores e resfriadores do biometano gerado são fornecidos separadamente;
- **Etapa IX:** Tratamento opcional do gás exausto no *stripper*, que pode ter CH_4 , H_2S e odores.

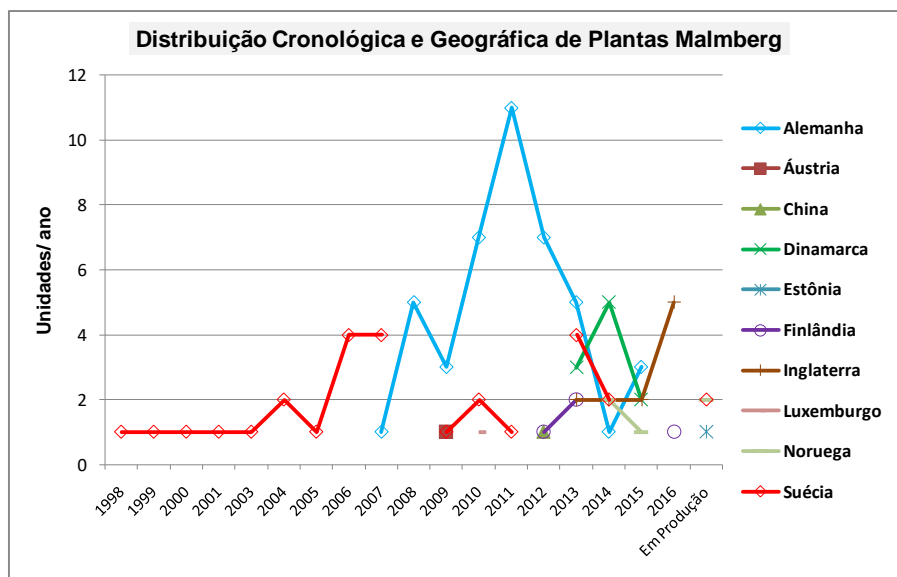
Figura 3.2.3. Fluxograma de Processo de Módulo *water scrubbing*



Fonte: MALMBERG, 2018

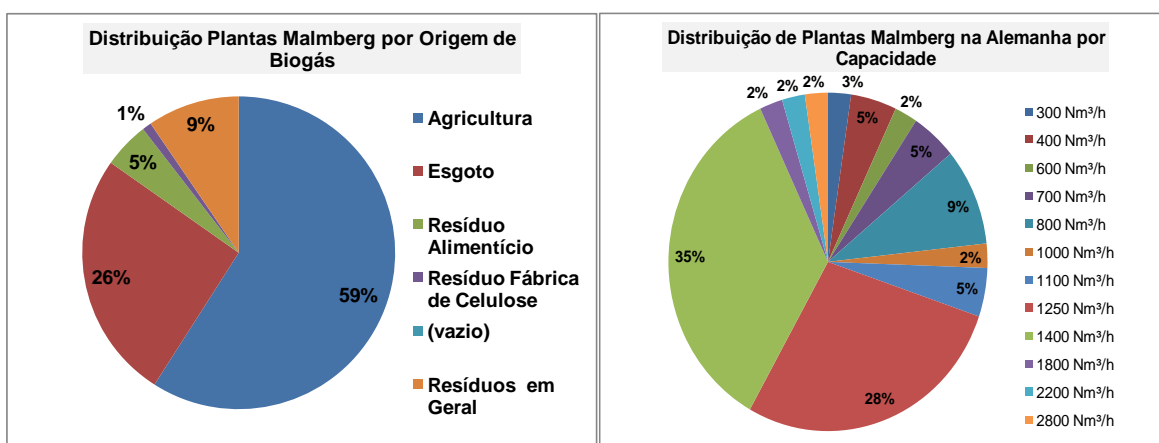
Os fabricantes Greenlane e Malmberg são hegemônicos no mercado. O primeiro distribui módulos para Estados Unidos, Canadá, Japão e Europa e o segundo fornece a maior parte das plantas para a Europa, continente que mais produz biometano. Uma análise dos módulos já fornecidos pela Malmberg exemplifica a evolução dessa tecnologia e revela irregularidades no seu perfil (Figuras 3.2.4 e 3.2.5).

Figura 3.2.4. Distribuição Cronológica e Geográfica de Módulos de *Water Scrubbing* da Malmberg



Fonte: Adaptado de MALMBERG, 2017.

Figura 3.2.5. Perfil Plantas Malmberg: Origem do Biogás (a) e Capacidade (b)



(a)

(b)

Fonte: Adaptado de MALMBERG, 2017.

A análise das Figuras 3.2.4 e 3.2.5 sugere que:

i) A Alemanha é, de forma discrepante, o principal país produtor de biometano por *water scrubbing*, chegando a instalar mais de 10 módulos em 2011. Portanto, uma análise da capacidade de suas plantas é uma amostragem significativa do perfil de plantas na Europa.

ii) Por mais que os avanços tecnológicos do uso de biogás caminhem para produções de energia elétrica, essencial nos grandes centros urbanos, a principal origem ainda é agrícolas. Todavia, os resíduos urbanos encaminhados a essas unidades já são significantes.

iii) As plantas de grande porte são exceções e os módulos de pequeno e médio porte são os mais comumente comercializados. O número de plantas instaladas por ano ainda é discreto.

De fato, o desenvolvimento do processo *water scrubbing* é inerente aos avanços tecnológicos das colunas de absorção de CO₂, principal equipamento desta tecnologia. Os mecanismos dessas colunas são versáteis tanto no que tange às condições de operação como as de projeto, isto é, existe um número significativo de variáveis envolvidas no seu dimensionamento e modelagem, o que proporciona uma diversidade de processos de captura de CO₂.

3.3 – As Colunas de Absorção de CO₂ de Biogás por Lavagem com Água sob Pressão

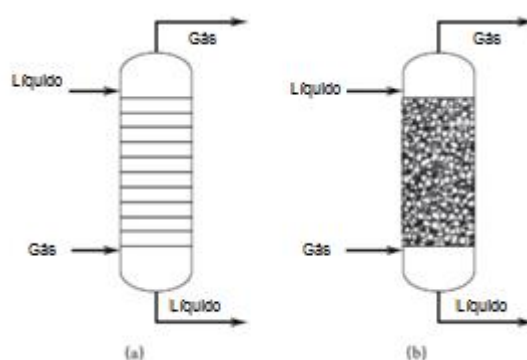
Segundo Seader (2011), as colunas de absorção são equipamentos utilizados para separação de misturas gasosas, remoção de impurezas, contaminantes ou venenos de catalisadores ou na recuperação de algum reagente de valor agregado.

Nos três casos, seu mecanismo se baseia na transferência de massa de um componente da fase gasosa, chamado de soluto ou absorvato, para a fase líquida, chamada absorvente. No caso da tecnologia *water scrubbing*, o mecanismo é físico, e a recuperação do absorvente (água) se dá apenas pela passagem de uma corrente de ar em alta velocidade,

que carrega o CO_2 solubilizado na água. Podem ser utilizadas colunas de pratos ou recheadas (SEADER, 2011).

As colunas de pratos são vasos cilíndricos verticais pressurizados onde a transferência de massa fase vapor para a fase líquida é acelerada através do contato entre estas promovido nos pratos. Já as colunas recheadas são vasos preenchidos com um material com alta razão área/volume distribuídos em uma ou mais seções. O vapor, em fluxo ascendente, entra em contato com o líquido nos interstícios da seção recheada, aumentando o contato superficial entre as fases (SEADER, 2011).

Figura 3.3.1. Esquemático de Colunas de Absorção: Prato (a) e Recheio (b)



Fonte: Adaptado de SEADER, 2011.

Sinnott (2005) cita que a escolha entre um tipo de coluna ou outra deve levar em conta vários fatores. Por exemplo, as colunas de prato são adequadas para operar em uma faixa mais ampla de fluxo do que colunas recheadas, sua eficiência e projeto de refrigeração podem ser previstos com maior precisão, e sua limpeza e retirada de correntes laterais são operações mais simples, comparadas às colunas recheadas. Além disso, as colunas de prato são mais indicadas para baixas vazões de líquido e podem ser projetadas com mais segurança que as colunas recheadas, onde, principalmente para colunas maiores é difícil assegurar distribuição homogênea do líquido (inexistência de caminhos preferenciais). Por outro lado, as colunas recheadas exigem um menor requisito de área, são indicadas para colunas de pequeno diâmetro (para colunas com diâmetro menor que 0,6 m, os pratos são de difícil instalação). A retenção de líquido é consideravelmente menor em uma coluna

recheada do que em uma coluna de pratos. Este fator é especialmente relevante no caso de solvente tóxico, quando a retenção deste deve ser mantida nos menores níveis possíveis por questões de segurança. Além disso, estas colunas são indicadas para líquidos corrosivos e com sistemas nos quais há formação de espuma.

Tanto para colunas de prato como para as empacotadas, o dimensionamento se baseia no fator de absorção (A), que é dado em função da constante de equilíbrio (K) e razão entre as vazões de molares de líquido (L) e de vapor (V):

$$A = \frac{L}{KV} \quad (3.3.1)$$

Quanto maior o valor de A , menor o número de estágios necessários. Todavia, valores de A muito altos podem exigir vazões de líquido acima do necessário. O critério econômico aponta que o fator de absorção deve ser na faixa de $1,25 < A < 2$, sendo o $A = 1,4$ o valor recomendado (SEADER, 2011).

De fato, a determinação do fator de absorção é inerente ao critério da vazão mínima de água, dada uma estimada produção de biometano. Para este estudo, em geral, são feitas as seguintes considerações:

- O biogás bruto pode ser considerado uma mistura binária de CO_2 e CH_4 .
- Equilíbrio Líquido-vapor descrito pela Lei de Henry⁵.

$$K = \frac{H}{P} \quad (3.3.2)$$

- Dadas a constante de Henry (H) e a pressão de operação da coluna (P) na mesma unidade de pressão. As colunas operam a temperatura ambiente, aproximadamente 25°C . Para esta temperatura, $H_{\text{CO}_2/\text{H}_2\text{O}} = 1641,1$ bar.

Das equações 3.3.1 e 3.3.2:

⁵ Uma discussão mais profunda sobre a aplicação da Lei de Henry para estes sistemas será apresentada no Capítulo 4

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{molar} = \frac{AH}{P} \quad (3.3.3)$$

Além do número de estágios teóricos e da razão solvente/soluto, há outras variáveis de projeto essenciais no dimensionamento, intrínsecos a cada tipo de coluna. Quanto às colunas recheadas, três critérios caracterizam o recheio: tipo, tamanho e material. O tamanho recomendado dos elementos de recheio se relaciona com o diâmetro das colunas conforme Tabela 3.3.1. Já a escolha do material do recheio é dada considerando as características dos fluidos circulantes, bem como a temperatura de operação. O tipo de recheio (Figura 3.3.2) está relacionado aos custos de investimento, bem como às eficiências de transferência de massa requeridas (SEADER, 2011).

Tabela 3.3.1. Tamanho do Recheio de acordo com Diâmetro da Coluna

Diâmetro da Coluna	Tamanho do Recheio
< 0,3 m	< 25 mm (1 in.)
0,3 a 0,9 m	25 a 38 mm (1 a 1,5 in.)
>0,9 m	50 a 75 mm (2 a 3 in.)

Fonte: SINNOTT, 2005.

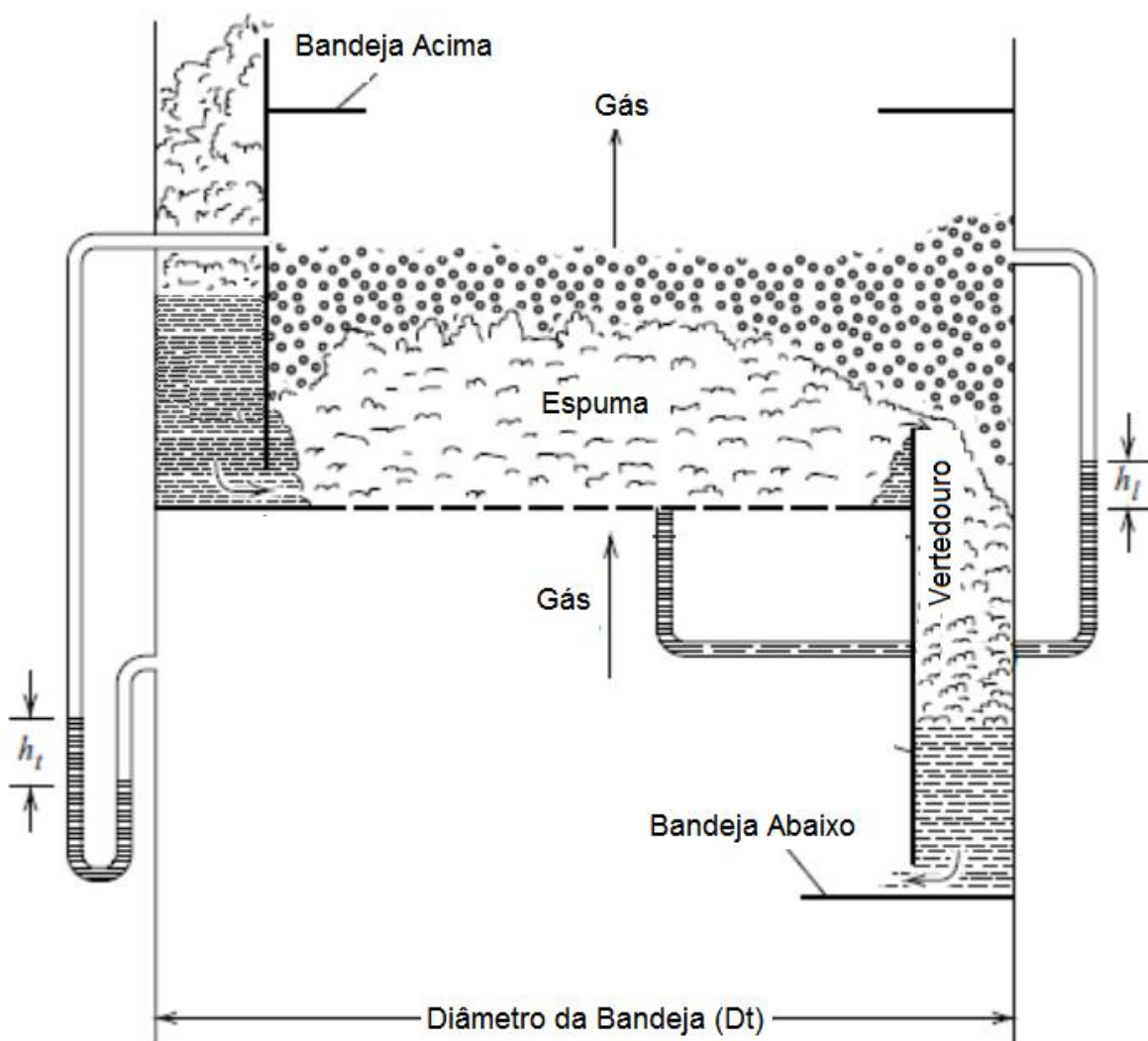
Figura 3.3.2. Alguns Tipos de Recheios de Colunas de Absorção



Fonte: Adaptado de SEADER, 2011.

Já as colunas de prato possuem como variáveis intrínsecas o tipo de perfuração dos pratos e as características do vertedouro, ilustrados na Figura 3.3.3.

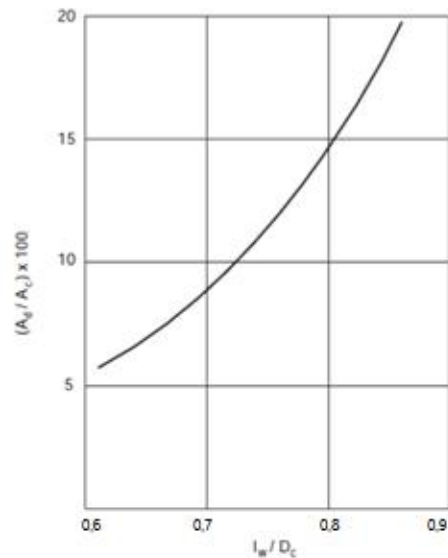
Figura 3.3.3. Detalhe de um Prato em uma Coluna de Absorção de Pratos



Fonte: Adaptado de SEADER, 2011.

A distância entre os pratos é dada pela altura do vertedouro (h_w), que, em geral, é de 40 a 90 mm (40 a 50 mm recomendado). Já a largura do vertedouro (l_w) é dada em função do diâmetro da coluna (D_c) e da área do *Downcomer* (A_d), que deve ser 60 a 85 % da área total da coluna (A_c), sendo 77% o recomendado (SINNOTT, 2005). A Figura 3.3.4 mostra essa relação:

Figura 3.3.4. Relação entre Área do *downcomer* e altura do vertedouro



Fonte: SINNOTT, 2005.

Os critérios para o projeto destas colunas incluem outras variáveis além das citadas e são complexos. Um entendimento mais profundo e prático das características das colunas de absorção de CO_2 do biogás por lavagem com água sob pressão é adquirido analisando também dados de colunas já instaladas. Foi realizada uma revisão bibliográfica dos dados disponíveis dessas plantas e estes estão compilados na Tabela 3.3.2. Os dados são escassos, mas já demonstram similaridades entre as plantas de diferentes países e atendimento aos critérios de projeto mencionados neste capítulo.

Tabela 3.3.2. Dados de Colunas de Absorção de CO₂ de biogás por *water scrubbing* instaladas

Caso	IIT Delhi (planta piloto)	Planta Tohana	Piloto CHANDRA	Piloto WALOZI	Estudo para Planta Appolonia	Piloto em Aterro de Mustankorkea			
Altura da Coluna (m)	3,00	>10,00	3,50	2,60	9,80	1,85	1,85	1,85	1,85
Diâmetro da Coluna (m)	0,15	0,90	0,15	0,15	0,30	0,60	0,60	0,60	0,60
Vazão de Gás (Nm ³ /h)	20	60	1-3	0,12 - 0,36	8,75	1,67 x 10 ⁻³	8,3 x 10 ⁻⁴	1,67 x 10 ⁻³	8,3 x 10 ⁻⁴
Vazão de Líquido (m ³ /h)	3,6 - 4,4	65 -75	1,5-2,5	0,24	-	1,67 x 10 ⁻⁴	1,67 x 10 ⁻⁴	8,3 x 10 ⁻⁵	8,3 x 10 ⁻⁵
Recheio	IMTP	Anéis Plástico de Pall	Anéis de Rasching	Diferentes Materiais	Empacotada	Anéis Plásticos de Pall	Anéis Plásticos de Pall	Anéis Plásticos de Pall	Anéis Plásticos de Pall
Tamanho do Recheio (mm)	15	25	15	-	-	40	40		40
%CH ₄ na entrada	55 -60	56 -59	65	56	55 - 65	53	53	53	53
%CO ₂ na entrada	35- 40		32	-	30-45	41	41	41	41
%CH ₄ na saída	89 -95	90 -92	-	80	-	90	92	90	90
%CO ₂ na saída	3,0-7,0	3-7	3,5-8,5		2,4 - 3,6	3,7	4,5	4,5	4,5
T (°C)	Ambiente (26,3°C)	-	-	22	-	-	-	-	-
P (bar)	10	2	8 e 10	1,06	10	30	30	30	30
Referência	NOCK, 2014	NOCK, 2014	CHANDRA, 2012	WALOZI, 2016	OFORI-BOATENG, 2009	RASI, 2008	RASI, 2008	RASI, 2008	RASI, 2008

Fonte: Pelo autor

3.4 – A Modelagem das Colunas de Absorção de CO₂ de Biogás por Lavagem com Água sob Pressão

A compreensão da dinâmica e a predição do comportamento das colunas absorvedoras dos *water scrubbers* são possíveis com a elaboração de modelos matemáticos. Entretanto, os estudos sobre a modelagem de tais equipamentos são escassos, e os principais trabalhos desenvolvidos podem ser resumidos na Tabela 3.4.1.

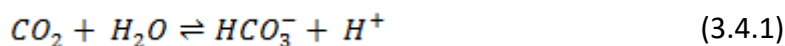
Tabela 3.4.1. Panorama dos Trabalhos Desenvolvidos de Modelagem de *water scrubbing*

Referência	Abordagem do Modelo	Software	Modelo Diferente de Henry para Fase Líquida e Gás Ideal para Fase Vapor?
COZMA, 2013	Estágios de Equilíbrio	Aspen Plus	NRTL
GASPAROVIC, 2014	Estágios de Equilíbrio	Matlab	Não
SUGIHARTO, 2018	Estágios de Equilíbrio	Chemcad	Wilson
BUDZIANOWSKI, 2017	Não-equilíbrio	Matlab	Não
GHAIB, 2017	Não-equilíbrio	Aspen Plus	NRTL
NOCK, 2014	Não-equilíbrio	-	PR para pressões elevadas
WYLOCK, 2017	Não-equilíbrio	Matlab	Não
CUMEI, 2018	-	Aspen Plus	Não
SALDARRIAGA, 2018	Não-equilíbrio	VBAAspen Plus	Não

Fonte: Pelo autor

Estes trabalhos diferenciam-se em vários aspectos: abordagem do fenômeno, equações de estado utilizadas, descrição do equilíbrio termodinâmico, *software* utilizado, existência de estudo de simulação e sensibilidade ou não, comparação com plantas experimentais ou não, condições de operação etc. A análise destes aspectos e dos resultados já obtidos pode encaminhar para modelagens que possibilitem uma descrição mais robusta e eficiente da dinâmica destas colunas.

A primeira análise a ser feita é a natureza do fenômeno. Apesar do entendimento de que o processo é predominantemente físico, a natureza química da absorção de CO₂ por água deve também ser investigada. Budzianowski (2017), por exemplo, considera os seguintes equilíbrios químicos:



Neste trabalho de Budzianowski (2017), a modelagem foi representada como uma associação de dois fenômenos: solubilização de CO₂, e efeitos difusivos. Todavia, uma questão essencial é se tais equilíbrios químicos, isto é, a etapa reacional, tem um impacto significativo na modelagem do processo.

Wylock e Budzianowski (2017) analisaram a relevância desses e de outros equilíbrios. Afirmaram que, devido à inexistência de um contra-íon, o pH da água destas colunas, é sempre abaixo de 7. Como consequência, seria razoável supor que a hidrólise do carbonato (não descrita por Budzianowski), a desprotonação do bicarbonato (Equação 3.4.2) e a autoionização da água (Equação 3.4.3.) possuiriam uma contribuição desprezível na modelagem. Desse modo, apenas a formação de bicarbonato (Equação 3.4.1) deveria afetar a taxa de absorção. Ainda foi analisado o número de Hatta (*Ha*), que compara os efeitos reacionais e difusivos. Como conclusão, por apresentar *Ha* = 0,05, significativamente menor que o valor limite *Ha* > 0,3, Wylock concluiu que a reação é muito mais lenta que o transporte de massa e, portanto, a taxa de reação pode ser negligenciada na modelagem da transferência de massa.

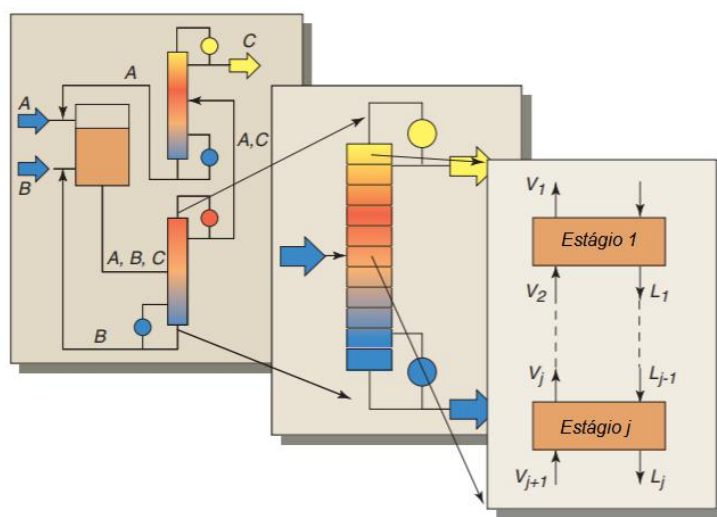
Definido o fenômeno como predominantemente físico, é necessário analisar o equilíbrio termodinâmico entre as fases. No caso dos *water scrubbers*, majoritariamente, o equilíbrio de fases é descrito pela Lei de Henry - uma hipótese razoável considerando a solubilidade CO₂ em água⁶. No entanto, há algumas limitações nestas aplicações da Lei de Henry, tendo em vista os desvios da idealidade da fase gasosa em pressões mais elevadas. Por exemplo, Nock (2014) utilizou a equação de estado de Peng-Robinson para modelar a fase gasosa em pressões maiores que 10 bar, destoando das premissas para a aplicação da

⁶ Uma discussão mais profunda sobre a aplicação da Lei de Henry nestes sistemas, tanto nas restrições quanto à fase vapor, quanto à fase líquida será feita no Tópico 4.1.

Lei de Henry. Cozma (2013) investigou o coeficiente de atividade da fase líquida por modelos como UNIQUAC, NRTL, NRTL-RK, UNIQ-RK e ELECNRTL. Concluiu que os três últimos possuíam aderência razoável aos dados experimentais e seriam modelos eficientes em casos de operação a pressões acima de 10 bar. Todavia, realizou a modelagem utilizando NRTL, assim como Ghaib (2017). Já Sugiharto (2018) utilizou o modelo de Wilson para estimar os coeficientes de atividades. Uma discussão detalhada dos limites de aplicações da Lei de Henry nestes sistemas será feita no próximo capítulo.

Quanto à abordagem dos modelos, esta pode ser representada na dicotomia entre os modelos de estágios de equilíbrio ou de taxa de transferência de massa (modelo de não-equilíbrio). O modelo de estágios de equilíbrio consiste em dividir a coluna em um número discreto de estágios, conforme ilustrado na Figura 3.4.1.

Figura 3.4.1. Abordagem de Modelagem por Estágios de Equilíbrio



Fonte: TAYLOR, 2003.

Estes estágios são modelados pelas equações MESH, que é um acrônimo para os diferentes tipos de equações utilizadas: os balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), o somatório das frações molares igual à unidade (S) e os balanços de energia (H, de *heat*). Os modelos baseados no conceito de estágio de equilíbrio são conceitualmente simples, usados amplamente nos simuladores comerciais e tradicionalmente já empregados em projetos de colunas reais (TAYLOR, 2003).

Contudo, esta abordagem apresenta uma falha inerente à sua concepção: as correntes que deixam um prato real ou uma seção de uma coluna empacotada, de fato, não estão em equilíbrio entre si, devido às resistências ao transporte de massa e trocas de calor intra e inter fases. Visando contornar esta limitação, os estágios passaram a ser encarados como arquétipos de um prato teórico, distanciando-se da existência de uma estrutura física entre duas sessões da coluna. Em colunas de pratos, o desdobramento deste conceito foi a introdução de um fator de correção chamado eficiência do estágio, que relaciona pratos reais com teóricos. Diversos tipos de eficiências têm sido utilizados na modelagem, simulação e projeto de colunas, dentre elas a global, a de Hausen e de a Murphree. A eficiência mais largamente empregada é a eficiência de Murphree (E_n), dada pra um estágio “n” e para uma fase, definida a seguir (MARTINS, 2011):

$$E_n = \frac{\text{enriquecimento real}}{\text{enriquecimento ideal}} = \frac{\text{fração molar real no estágio "n"} - \text{fração molar no estágio "n + 1"}}{\text{fração molar ideal no estágio "n"} - \text{fração molar no estágio "n + 1"}} \quad (3.4.4)$$

Para leitos recheados o conceito utilizado é o da altura equivalente a um prato teórico, ou HETP (*Height Equivalent to a Theoretical Plate*), que é definida como:

$$h_c = \text{HETP} \cdot n \quad (3.4.5)$$

Onde h_c é altura do leito e “n” é o número de estágios teóricos.

Há basicamente quatro metodologias para se determinar a HETP (CALDAS, 2003):

- i) Correlações empíricas, obtidas em estudos de caso específicos e também fornecidas pelos fabricantes de recheios;
- ii) Uso de modelos de transferência de massa teóricos ou semiteóricos;
- iii) Extrapolação de dados experimentais obtidos numa planta piloto (*scale-up*);
- iv) Comparação com um sistema similar no qual os dados de eficiência são conhecidos.

No âmbito do processo de *water scrubbing*, os trabalhos desenvolvidos exploram pouco as correlações de eficiência de estágio e de HETP: Gasparovic (2014) não faz a

distinção entre os pratos teóricos e os cinco pratos reais de sua coluna modelada. Cozma (2013) determina o número de estágios teóricos necessários para obter a eficiência de absorção do caso de estudo por simulação. Sugiharto (2018) não comenta sobre a determinação do número de estágios em seu trabalho. Apenas Cozma (2013) faz uma análise de sensibilidade, avaliando os efeitos do número de estágios sobre a remoção de CO₂, as perdas de metano e a qualidade do biometano produzido. Concluiu que a variação do número de estágios impacta significativamente nos três parâmetros.

Entretanto, há alguns pontos controversos na abordagem baseada em estágios de equilíbrio (TAYLOR, 2003):

i) Embora muitos especialistas apontem a predileção pela eficiência de Murphree, não existe consenso a respeito de qual definição de eficiência é a mais adequada para cada tipo de sistema;

ii) A eficiência de Murphree da fase vapor não é igual à da fase líquida para um mesmo prato, diferentemente da eficiência de Hausen;

iii) A eficiência geral de Hausen é a fundamentalmente mais sólida, porém é pouco prática devido à sua complexidade de cálculo e dificilmente é utilizada;

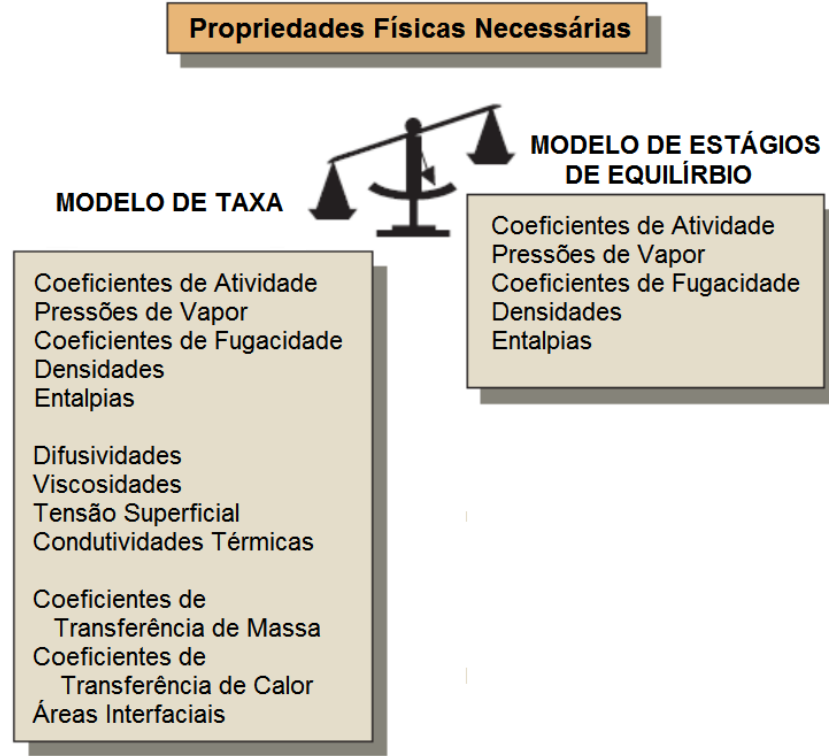
iv) Eficiências variam para cada componente e para cada prato em misturas multicomponentes. Raramente este fato é levado em conta em modelos de simulação;

vi) O número de estágios é uma função da altura e do HETP em uma coluna empacotada e geralmente este fato não é considerado nos simuladores convencionais.

Dados estes pontos, foram desenvolvidos modelos do tipo não-equilíbrio. Estes modelos encaram os processos clássicos de separação como processos governados pelas suas taxas de transferência de massa e são baseados nas equações de MERSHQ: os balanços de massa (M), as relações de equilíbrio (E), as equações de taxa de transferência de calor e massa (R, de *rate*), o somatório (S) das frações molares igual à unidade, as equações hidráulicas para perda de carga (H) e os balanços de energia (Q). Estes modelos são mais

robustos, requerem um número maior de propriedades físicas (Figura 3.4.2) e são relativamente mais novos:

Figura 3.4.2. Propriedades Físicas Necessárias para as duas abordagens de Processos de Separação



Fonte: TAYLOR, 2003.

A descrição do fenômeno nas colunas de absorção por essa abordagem ocorre através da modelagem da taxa de transferência de massa, e, nos diferentes trabalhos, tal modelagem desta taxa foi realizada de diferentes formas. Budzianowski (2017) e Wylock (2017) modelaram o fenômeno com base nas seguintes relações:

$$\tau_{CO_2} = MM_{CO_2} AA_c \kappa_{CO_2,L} (H_{CO_2} P_{CO_2} - [CO_2]_L) \quad (3.4.6)$$

$$\tau_{CH_4} = MM_{CH_4} AA_c \kappa_{CH_4,L} (H_{CH_4} P_{CH_4} - [CH_4]_L) \quad (3.4.7)$$

Em que τ é a taxa de transferência de massa dada em termos de densidade, M é a massa molar do componente, A é densidade de área interfacial, A_c é a área transversal da coluna, κ é o coeficiente global de transferência de massa, H é a constante de Henry, P_i é a pressão parcial do componente i e $[i]_L$ é a concentração molar de i no seio da fase líquida.

Associando estas relações aos balanços de massa das espécies e à divisão da coluna em elementos infinitesimais de altura, são obtidas equações de perfil das frações molares ao longo da coluna ($\frac{dx_{CO_2}}{dz}$ e $\frac{dx_{CH_4}}{dz}$). Destaca-se que, neste modelo, a concentração molar das espécies na fase líquida é dada através dos balanços dos equilíbrios químicos, de modo que se pode considerar ambas naturezas (física e química) do fenômeno, diferentemente de Nock (2014).

Nock (2014) assumiu o fenômeno como puramente físico e seu modelo consiste em uma abordagem mais simples da absorção de CO_2 baseado na teoria das duas resistências. As seguintes equações norteiam seu trabalho:

$$A_c \frac{\partial c}{\partial t} = 0 = -A_c \frac{\partial c(u)}{\partial z} - N \quad (2.5)$$

Onde:

$$N = \kappa a (c - c_{eq}) \quad (2.6)$$

$$\kappa = \frac{1}{\kappa'_g H_{CO_2}} + \frac{1}{\kappa'_l} \quad (2.7)$$

Em que N é o fluxo molar de transferência de massa, c é a concentração da espécie de interesse, a é a área interfacial, κ é o coeficiente global de transferência de massa e $\kappa'_{l\ ou\ g}$ são os coeficientes locais de transferência de massa, respectivamente.

Em seu trabalho, Nock (2014) fez ainda uma análise de sensibilidade dos sistemas e determinou que o parâmetro cujo sistema é mais sensível é a temperatura. Pequenos aumentos na temperatura geram alterações significativas na constante de Henry, reduzem a

solubilidade de CO_2 e diminuem o diferencial de concentração, força motriz para a transferência de massa.

Ghaib (2017) e Saldarriaga (2018) realizaram a modelagem utilizando o *software* Aspen Plus. Utilizaram “*RadFrac*” para modelar o bloco relativo à coluna absorvedora por abordagem baseada na taxa de transferência de massa. Eles destacam que, por utilizar a teoria das duas resistências, a abordagem por não-equilíbrio descreve o sistema de forma precisa, sem representações e caracteriza completamente todas as taxas de transferências (calor, massa e hidrodinâmica). Cumei (2018) utilizou o mesmo *software*, mas em seu trabalho não está claro se utilizou abordagem por equilíbrio ou não.

Salienta-se que, todas as abordagens de não-equilíbrio nas colunas de absorção exigem a estimativa dos coeficientes de transferência de massa locais (k_g e k_l) e da área interfacial (a), determinados por correlações empíricas ou semi-empíricas. Nock (2014) investigou a eficiência das correlações de Onda (1968), Billet e Schultes (1993), Wagner (1997) e Maćkowiak (2011) em dois sistemas de *water scrubbing*, um em escala piloto (IIT Dehli) e outro em escala industrial (Tohana). Estas correlações são baseadas na Teoria da Penetração de Higbi e diferenciam-se entre si pela modelagem da hidrodinâmica de meios porosos e da generalização das características do recheio. Nock (2014) concluiu que a correlação que se aproximava mais dos sistemas estudados era a de Billet e Schultes. Esta correlação também foi utilizada por Ghaib (2017) e Saldarriaga (2018). Todavia, a correlação de Onda (1968) é a mais antiga e mais amplamente aplicada, mesmo aos novos tipos de elementos de recheio, e foi utilizada por Budzianowski (2017) e Wylock (2017) em trabalhos recentes. Wylock (2017) afirma que, apesar de trabalhos como o de Nock (2014) sugerirem a correlação de Billet e Schultes (1993) como melhor opção, esta escolha depende das características do sistema estudado e defende o uso da correlação de Onda (1968), uma vez que se mostra eficiente nos sistemas de absorção de CO_2 por aminas.

No entanto, a robustez dos modelos de não-equilíbrio também carrega consigo alguns desafios, principalmente no que tange às correlações necessárias. As correlações são equações relativamente complexas, que geram um incremento considerável de número de

propriedades físicas necessárias ao modelo, como porosidade, viscosidade do líquido e tensão superficial. Além disso, não há um consenso quanto à correlação mais apropriada para estimar os coeficientes locais de transferência de massa nos sistemas de *water scrubbing*. Isto é, o uso destes modelos robustos pode ser dispensável para sistemas mais simples, como os de absorção física.

Destaca-se ainda que, de todos os trabalhos citados na Tabela 14, apenas Sugiharto (2018) e Cumei (2018) realizam análise da dinâmica destes sistemas e somente o último sugere e analisa uma estratégia de controle.

A Modelagem

Neste trabalho, a determinação de um modelo adequado para avaliar a dinâmica de absorção de CO_2 contido no biogás em coluna de pratos que utiliza água como solvente foi realizada através das seguintes etapas:

- i) Avaliação do Equilíbrio ELV;
- ii) Determinação do balanço molar de CO_2 por prato e avaliação das hipóteses simplificadoras que podem ser adotadas;
- iii) Representação do modelo na forma de espaço de estado
- iv) Escolha, com base em critérios econômicos de projeto de colunas de absorção, de coluna já existente para se aplicar modelo dinâmico.⁷

Nas seções a seguir, a descrição detalhada de cada etapa, bem como o modelo obtido serão apresentados.

4.1 – Modelagem do Equilíbrio CO_2 - H_2O nas Condições de uma Coluna de Absorção de CO_2 para Purificação de Biogás

Equilíbrio é definido como uma condição estática na qual não ocorrem variações das propriedades macroscópicas de um sistema com o tempo. Um sistema isolado constituído de fases líquida e vapor em contato direto, após certo tempo, atinge um estado final no qual há igualdade dos potenciais químicos entre as fases e, portanto, não há tendência de mudanças em seu interior. De uma forma mais simples, o equilíbrio líquido/vapor (ELV) pode ser caracterizado como o estado de coexistência das fases líquida e vapor, quando a temperatura, a pressão e composição das fases permanecem fixas (SMITH, 2007).

⁷ A escolha da planta será detalhada com resultados obtidos no capítulo 5.

Destaca-se que a constância a nível macroscópico, característica dos equilíbrios físicos e químicos, não se aplica a uma análise microscópica. Ao nível microscópico, as condições não são estáticas: Moléculas com velocidades suficientemente altas posicionadas na proximidade da interface superam as forças superficiais e, de fato, são transferidas para a outra fase. Entretanto, a taxa média de passagem das moléculas é a mesma nos dois sentidos, não havendo então transferência de massa entre as fases (SMITH, 2007).

A correlação, a extensão, a generalização, a avaliação e a interpretação sistemática dos dados relacionados a estes equilíbrios são de fundamental importância para problemas de engenharia em geral e encontram suas bases matemáticas na termodinâmica, a qual tem como objetivo determinar as temperaturas, pressões e composições das fases em equilíbrio.

Dentre os modelos termodinâmicos de ELV mais simples está a Lei de Henry, amplamente já aplicada para descrição do equilíbrio líquido-vapor $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$. A sua aplicação exige as seguintes hipóteses (SMITH, 2007):

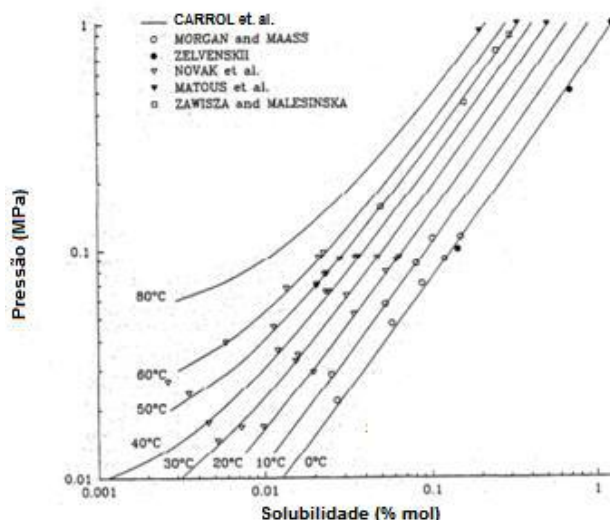
- A fase líquida é uma solução ideal, cujo soluto está muito diluído e
- A fase vapor é um gás ideal

Apesar da Lei de Henry ser rotineiramente utilizada para descrição do ELV $\text{CO}_2\text{-H}_2\text{O}$, é interessante que se verifiquem as premissas para aplicação deste modelo. Para esta análise, serão considerados cenários típicos de plantas já em operação: em geral, as colunas de absorção de biogás operam sob temperatura ambiente (15°C a 40°C) e a pressões de 3 a 12 bar (NOCK, 2014 e BUDZIANOWSKI, 2016), a depender da configuração da planta utilizada. Tais valores serão tomados como limites para a avaliação da validade das hipóteses.

A hipótese de diluição infinita pode ser confirmada pelos valores de solubilidade de CO_2 em H_2O . De acordo com Perry (2008), a solubilidade de CO_2 em H_2O passa a ser significativa apenas para pressões acima de 25 atm, quando, ainda assim, os valores não superam a 4 % p/p. Ainda, de acordo com a Figura 4.1.1, baseado na previsão de vários modelos teóricos validados com dados experimentais, a solubilidade molar do gás carbônico

em água, sob condições próximas a temperatura ambiente (10 a 50°C) não alcança 0,5 %, mesmo para condições de alta pressão como 10 bar.

Figura 4.1.1. Solubilidade de CO₂ em Água a Baixas Pressões



Fonte: CARROL, SLUPSKY AND MATHER, 1991.

A hipótese inerente à idealidade da fase vapor pode ser avaliada por uma análise do fator de compressibilidade do CO₂ nas condições de operação típicas das colunas de absorção. Para esta análise, é necessária a utilização das propriedades relativas e do fator acêntrico.

Define-se como propriedade reduzida a razão entre a propriedade de operação e a propriedade crítica correspondente. O *teorema dos estados correspondentes a três parâmetros* enuncia que todos os fluidos, quando comparados na mesma temperatura reduzida e na mesma pressão reduzida, têm aproximadamente o mesmo fator acêntrico⁸ e mesmo fator de compressibilidade, isto é, todos se desviam do comportamento do gás ideal da mesma forma (SMITH, 2007).

⁸ O fator acêntrico é um número associado à esfericidade do campo de forças das moléculas. Sua definição é feita como uma correção ao teorema dos estados correspondentes, considerando a polaridade das moléculas (SMITH, 2007).

As Correlações de Pitzer, através das propriedades críticas e do fator acêntrico, são capazes de fornecer estimativas para o segundo coeficiente do virial, possibilitando assim o cálculo do fator de compressibilidade pela expressão abaixo:

$$Z = 1 + \left(0,083 - \frac{0,422}{T_r^{1,6}}\right)\left(\frac{P_r}{T_r}\right) + \omega \left(0,139 - \frac{0,172}{T_r^{4,2}}\right)\left(\frac{P_r}{T_r}\right) \quad (4.1.1)$$

O fator de compressibilidade é então determinado, com base nos dados da Tabela 4.1.1, para 4 cenários limite:

Tabela 4.1.1. Valores de Coordenadas Críticas e Fator Acêntrico para CO₂

Espécie	P _c (bar)	T _c (°C)	ω
CO ₂	73,83	304,12	0,2236

Fonte: REID, 1988.

1. Limite de alta pressão (12 bar) e limite de baixa temperatura (15°C);
2. Limite de alta pressão (12 bar) e limite de alta temperatura (40°C);
3. Limite de baixa pressão (3 bar) e limite de baixa temperatura (15°C) e
4. Condições da Planta Piloto IIT Delhi, uma das plantas piloto com maior pressão (10 bar).

Conforme Tabela 4.1.2, os fatores de compressibilidade, mesmo nos casos limites apresentaram-se superiores a 0,9, o que corrobora a hipótese de idealidade da fase vapor:

Tabela 4.1.2. Coeficiente de Compressibilidade para 4 Cenários Limites por Correlações Generalizadas de Pitzer

Cenário	P (bar)	T (°C)	P _r	T _r	Z
1	12	15	0,16	0,95	0,93
2	12	40	0,16	1,03	0,95
3	3	15	0,04	0,95	0,98
4	10	25	0,14	0,98	0,95

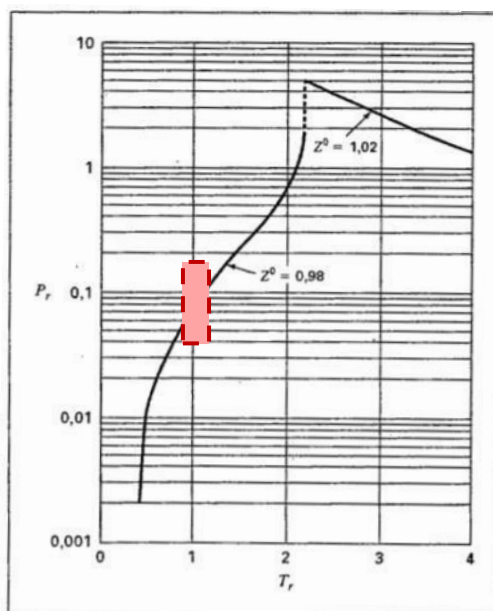
Fonte: pelo autor

No entanto, os desvios de $Z < 0,97$, característicos das plantas de alta pressão, suscitam dúvidas quanto à hipótese de idealidade e necessitam de uma análise mais profunda.

Smith sugere uma análise pelo gráfico da Figura 4.1.2, traçada a partir das coordenadas relativas do sistema. A aproximação à idealidade é dita razoável se o ponto (T_r , P_r) estiver dentro da região delimitada pela curva $Z^0 = 0,98$ e pela reta $Z^0 = 1,02$.

Com esta análise, conclui-se que modelar os cenários de alta pressão, característico das plantas HPWS, pela Lei de Henry pode trazer desvios significativos, uma vez que se encontram fora da região supracitada. O limite de pressão para idealidade, a uma temperatura ambiente limite mínima de 15°C ($T_r = 0,95$) é 3 bar, quando a pressão reduzida é 0,95.

Figura 4.1.2. Faixa na qual Z^0 encontra-se entre 0,98 e 1,02, na qual a aproximação para gás ideal é uma aproximação razoável, com região determinada pelos 4 cenários críticos de operação de *water scrubbers* em destaque



Fonte: Adaptado de SMITH, 2007.

Esta é uma conclusão importante no que tange às modelagens de colunas de absorção de biogás. De fato, conforme sinalizado no capítulo 2, há uma tendência quanto à utilização

dessas colunas em maiores pressões, as *HPWS*. Tais colunas, tradicionalmente modeladas apenas pela Lei de Henry, em uma análise mais rígida, necessitariam de outras ferramentas termodinâmicas mais robustas.

Atendendo a tais premissas, a Lei de Henry enuncia que a pressão parcial da espécie na fase vapor é diretamente proporcional à sua fração molar na fase líquida (SMITH, 2007):

$$y_i P = x_i H_i \quad (4.1.2)$$

em que y_i é a fração molar do componente i na fase vapor, P é a pressão absoluta do sistema, x_i é a fração molar do componente i na fase líquida e H_i é a *constante de Henry*, determinada empiricamente e com vastos dados na literatura para CO_2 . A constante de Henry tem forte relação com a temperatura do ponto de equilíbrio a ser analisado (ATKINS, 2008). A análise desta dependência com a temperatura exige um entendimento mais profundo da termodinâmica do sistema, a fim de determinar as fugacidades dos componentes em cada fase.

Para este trabalho, será utilizado o modelo proposto por Valtz (2004) para mistura gás carbônico-água. Este modelo utiliza a equação de Peng-Robinson como equação de estado e a regra de mistura clássica de van der Waals para a fase líquida. O modelo, deduzido matematicamente, é confirmado através de um aparato experimental descrito no mesmo trabalho. A equação que descreve a constante de Henry (em atm) em função da temperatura (em K) é fornecida a seguir:

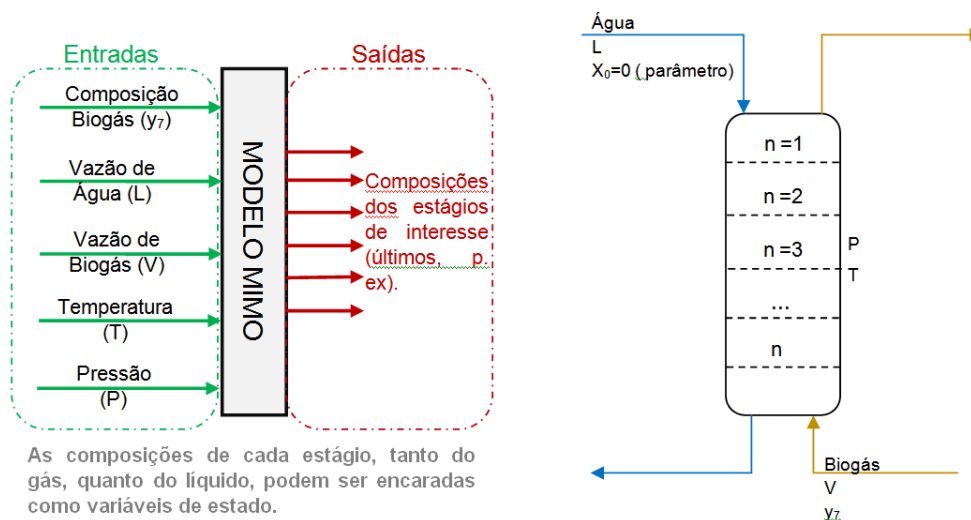
$$H(T) = \frac{10^{\left\{74,424 - \frac{3796,5}{T} - 21,6779 \times \log_{10}(T) + 0,00056 \times T\right\}}}{101325} \quad (4.1.3)$$

4.2 – Do Balanço e das Premissas

Para realizar a modelagem da coluna de absorção, foi utilizado o modelo dinâmico desenvolvido por Maia (1994), citado por Eyng (2008), o qual se refere a uma coluna com N

pratos, onde há a absorção física de um componente do gás. Os estágios são numerados de forma descendente, ou seja, tem-se a alimentação com o gás no n -ésimo prato, e com o líquido no primeiro prato. A Figura 4.2.1 representa este modelo.

Figura 4.2.1. Descrição do Modelo



Fonte: pelo autor

Considerando uma coluna de absorção de “ n ” estágios, o balanço molar de um componente i é dado por:

$$\frac{d(n_i \text{ retido em } n)}{dt} = [n_i \text{ líquido que entra, vindo de um estágio "n-1"}] - [n_i \text{ líquido que sai do estágio "n"}] + [n_i \text{ vapor que entra, vindo de um estágio "n+1"}] - [n_i \text{ vapor que sai do estágio "n"}] \quad (4.2.1)$$

Para tal balanço, é útil considerar as vazões de líquido e de gás ausentes de CO_2 (L' , V') uma vez que estas sofrem variações muitas vezes desprezíveis. De modo semelhante, as composições são dadas em função da quantidade de gás e de líquido inerte, isto é, ausente de CO_2 .

Portanto, o balanço da equação 4.2.1 pode ser descrito em função das variáveis anteriormente definidas e dos fatores de retenções de gás (W) e de líquido (M):

$$\frac{d(Mx_i + Wy_i)}{dt} = L'x_{i,n-1} - L'x_{i,n} + V'y_{i,n+1} - V'y_{i,n} \quad (4.2.2)$$

São consideradas as seguintes hipóteses simplificadoras:

- 1) Apenas CO₂ é transferido de uma fase para outra ($x_{i,n} = x_{CO_2,n}$ e $y_{i,n} = y_{CO_2,n}$, ou simplesmente x_n e y_n).
- 2) O biogás é, majoritariamente, uma mistura binária de CO₂ e metano. Deste modo, as composições x e y (em termos das correntes ausentes de CO₂) se relacionam às composições em termos das vazões totais de gás e de líquido (X e Y) conforme as seguintes equações:

$$x = \frac{1}{1 - X} = \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{H_2O}} \right)_{\text{líquido}} \quad (4.2.3)$$

$$y = \frac{1}{1 - Y} = \left(\frac{n_{CO_2}}{n_{CH_4}} \right)_{\text{biogás}} \quad (4.2.4)$$

- 3) É desprezado o dióxido de carbono já solubilizado na corrente líquida de alimentação $x_0=0$.
- 4) O equilíbrio líquido-vapor segue a Lei de Henry:

$$Hx_n = Py_n \rightarrow y_n = \left(\frac{H}{P} \right) x_n \quad (4.2.5)$$

- 5) A temperatura e a pressão (P) são constantes ao longo da coluna, de modo que a constante de Henry pode ser considerada constante, dada uma condição de temperatura.
- 6) A transferência de soluto entre as fases não altera as vazões, nem do gás e nem do líquido (L' e V' são constantes ao longo da coluna).
- 7) Assume-se que nenhuma quantidade de gás fica retida entre os estágios ($W = 0$).
- 8) Coluna de absorção empacotada, uma vez que este é o tipo majoritário de coluna utilizado pelas tecnologias já existente.

- 9) O fator de retenção de líquido (M), em kmol de água, é calculado a partir do *holdup* de líquido específico (h_l), dado pela relação de Billet e Schultes, em termos de volume de líquido retido por volume de recheio (BILLET, 1993):

$$M_n = \frac{h_l(1 - \varepsilon)A_c h_c \rho_{H_2O}}{MM_{H_2O}} \quad (4.2.6)$$

Em que:

$$h_l = \left(\frac{12Fr}{Re} \right)^{\frac{1}{3}} \left(\frac{ah}{a} \right)^{\frac{2}{3}} \quad (4.2.7)$$

$$Fr = \frac{u^2 a}{g} \quad (4.2.8)$$

$$Re = \frac{u \rho_{H_2O}}{a \mu} \quad (4.2.9)$$

$$\frac{ah}{a} = C_h (Re^{0,15}) Fr^{0,1} \text{ para } Re < 5 \quad (4.2.10)$$

$$\frac{ah}{a} = 0,85 C_h (Re^{0,25}) Fr^{0,1} \text{ para } Re \geq 5 \quad (4.2.11)$$

$$u = \frac{L_{m^3/h}}{3600 A_c \varepsilon} \quad (4.2.12)$$

Em que:

ε : porosidade do recheio;

A_c : área interna da coluna (m²);

h_c : altura da coluna (m) ;

ρ_{H_2O} : massa específica da água (kg/m³);

MM_{H_2O} : massa molar da água (g/mol) ;

Fr : número de Froude do líquido;

Re : número de Reynolds do líquido;

u : velocidade superficial do líquido;

C_h : fator C_h do recheio;

a : área superficial do recheio por volume de recheio (m²/m³);

g : aceleração da gravidade (m/s²);

μ : viscosidade da água (Pa.s);

$L_{m^3/h}$: vazão volumétrica de água que entra na coluna, em m³/h;

- 10) Devido à baixa solubilidade de CO₂ em água, as propriedades físicas do líquido são próximas às da água pura em toda a coluna. Portanto, o fator de retenção de líquido (M) pode ser considerado constante ao longo da coluna.

4.3 – O Modelo

Ao aplicar as premissas supracitadas, o balanço molar de CO₂ pode ser descrito conforme equação abaixo, doravante denominada MODELO NÃO-LINEARIZADO:

$$f = \frac{d(x_n)}{dt} = \left\{ \frac{L'}{M} \right\} x_{n-1} - \left\{ \frac{[L' + V' \left(\frac{H}{P} \right)]}{M} \right\} x_n + \left\{ \frac{[V' \left(\frac{H}{P} \right)]}{M} \right\} x_{n+1} \quad (4.3.1)$$

Destaca-se a necessidade de modificação desta equação genérica para o último estágio (estágio da base da coluna). Para o último estágio, o termo x_{n+1} é substituído,

considerando o equilíbrio termodinâmico, pela fração molar de CO₂ na fase gasosa, y_{n+1} , que corresponde à composição da carga de biogás. Portanto, para o n-ésimo estágio, a equação é dada por:

$$f = \frac{d(x_n)}{dt} = \left\{ \frac{L'}{M} \right\} x_{n-1} - \left\{ \frac{[L' + V' \left(\frac{H}{P} \right)]}{M} \right\} x_n + \left\{ \frac{[V']}{M} \right\} y_{carga} \quad (4.3.2)$$

As composições do estado estacionário podem ser obtidas a partir deste modelo, pela resolução de um sistema linear com “n” equações correspondentes ao número de pratos da coluna. Todavia, a linearização do modelo é fundamental para a análise do comportamento dinâmico.

A linearização do modelo consistiu em considerá-lo em variáveis de desvio e na representação da função em uma série de Taylor truncada no segundo termo. O modelo linearizado foi obtido considerando ainda a influência da temperatura na constante de Henry e da vazão de líquido no fator de retenção de líquido, conforme equação de Valtze (Equação 4.1.3) de Billet e Schultes (equação 4.2.7), respectivamente.

A dinâmica da coluna será modela por um espaço de estados, obtido a partir do modelo linearizado, dado pela forma:

$$\underline{\dot{x}} = \underline{A}x + \underline{B}u \quad (4.3.3)$$

$$\underline{y} = \underline{C}x \quad (4.3.4)$$

em que:

- \underline{x} é um vetor composto pelas composições do líquido em cada estágio e $\underline{\dot{x}}$ é um vetor composto pelos termos transientes das variáveis de estado (dx_n/dt)
- \underline{u} é um vetor composto pelas variáveis de entrada (y_7 , L, V, P e T);

- \underline{y} é um vetor composto pelas composições do gás em cada estágio, as variáveis de saída;
- As matrizes \underline{A} (matriz de estados) \underline{B} (matriz de entradas) são aquelas que multiplicam os vetores de estado e de entrada, respectivamente, a fim de compor o modelo linearizado.
- A matriz \underline{C} (matriz de saída) é a matriz que correlaciona as variáveis de estado (composições do líquido) com as variáveis de saída (composições do gás). A matriz \underline{C} constitui uma aplicação da Lei de Henry para cada estágio e, portanto, é composta simplesmente por uma matriz identidade multiplicada pelo fator termodinâmico H/P.

Com as premissas e balanços citados, estas matrizes foram determinadas e implementadas no *software* GNU Octave. Este *software* ainda foi utilizado para obter as funções de transferência de interesse e gerar gráficos que ilustrassem o comportamento dinâmico da coluna de absorção estudada. GNU Octave é um *software* gratuito, que utiliza uma linha de comando conveniente para resolver problemas lineares e não-lineares numericamente e para realizar outros experimentos numéricos que são compatíveis com o Matlab. Também pode ser modificado e redistribuído. Salienta-se a importância no cenário atual da existência de *softwares* como estes, os quais são idealizados com o objetivo de quebrar os paradigmas arcaicos de uma ciência socialmente excludente, romper barreiras ao ensino e tornar a construção do conhecimento mais acessível e colaborativa.

4.4 – Parâmetros para Análise Dinâmica

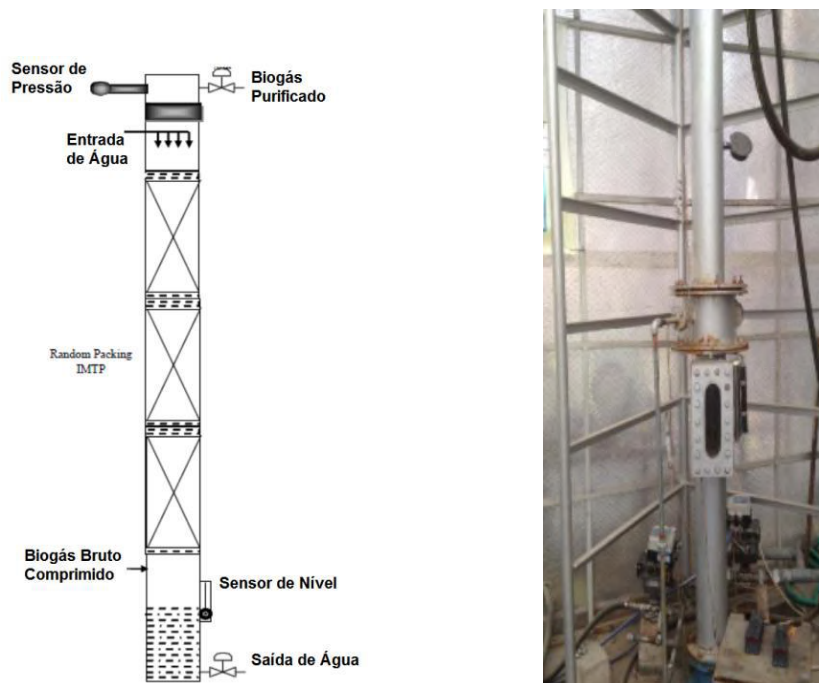
Os parâmetros para análise dinâmica utilizados correspondem aos parâmetros médios de operação da Planta de IIT Delhi (Figura 4.4.1), na Índia. Esta foi uma das plantas pioneiras na pesquisa de tecnologias de purificação de biogás, com maior completude de dados divulgada na literatura e que utiliza um *water scrubber* ilustrado na Figura 4.4.2.

Figura 4.4.1. Planta de IIT Delhi



Fonte: Läntelä, 2013

Figura 4.4.2. Imagem do *Water Scrubber* de IIT Delhi



Fonte: Läntelä, 2013

Os dados de operação desta unidade são descritos na Tabela 4.4.1:

Tabela 4.4.1. Parâmetros Médios de Operação de IIT Delhi

Parâmetro	IIT Delhi
Altura da Coluna (m)	3
Diâmetro da Coluna (m)	0,15
Vazão de Gás (Nm ³ /h)	20
Vazão de Líquido (m ³ /h)	4
Empacotamento	15 mm IMTP
Composição Média de CH ₄ no Biogás de Entrada	57
Composição Média de CO ₂ no Biogás de Entrada	37
Composição Média de CO ₂ no Biogás de Saída	5
T (°C)	Ambiente (25°C)
P (bar)	9

Fonte: NOCK, 2014

Os dados do material de recheio IMTP (15 mm) estão resumidos na Tabela 4.4.2 abaixo:

Tabela 4.4.2. Parâmetros do Recheio IMTP #15

Parâmetro	15 mm IMTP
Porosidade	0,972
Área Superficial por Volume de recheio (m ² /m ³)	275
Fator Ch	0,65

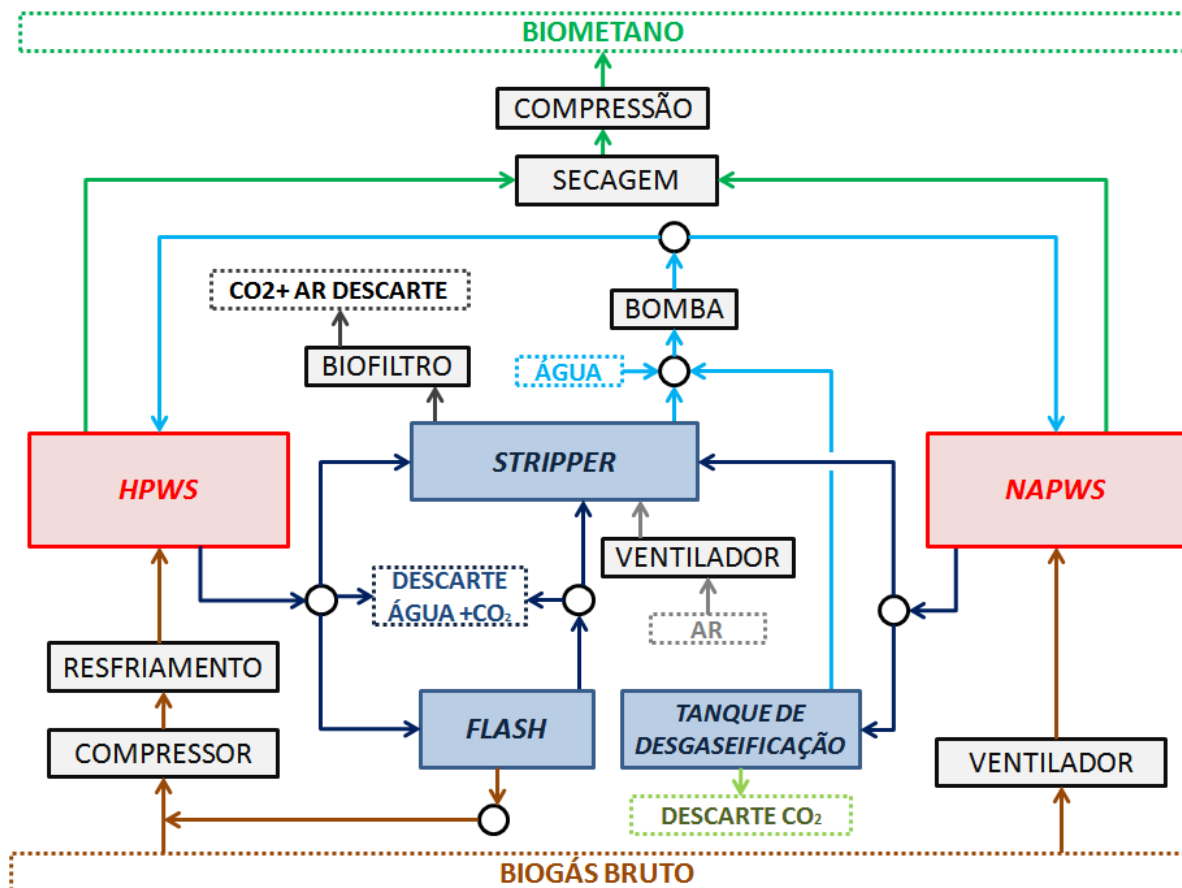
Fonte: SEADER, 2011

Resultados e Discussão

5.1 – Integração do Processo de *Water Scrubbing*

A partir de uma revisão bibliográfica das plantas existentes, foi desenvolvida uma superestrutura com as possíveis configurações para o processo de *water scrubbing* (Figura 5.1.1).

Figura 5.1.1. Superestrutura com possíveis configurações de Unidades de Remoção de CO₂ do Biogás por Lavagem com Água sob Pressão



Fonte: pelo autor

Esta superestrutura objetiva ilustrar a multiplicidade de associação de colunas de absorção, de esgotamento e vasos de *flash* que podem ser utilizados no processo de *water*

scrubbing, a depender da pressão utilizada na coluna de absorção. Por exemplo, em baixas pressões, devido às baixas perdas de metano características, a coluna de esgotamento, para recuperação da água, pode ser substituída por um tanque de desgaseificação.

5.2 - Vazão Mínima de absorvente

Além da integração do processo, outro critério importante a ser definido no processo de purificação do biogás por *water scrubbing* é a relação da vazão de água empregada e, em última instância, a razão mínima líquido/vapor na coluna.

Considerando as vazões de biogás e água constantes ao longo da coluna⁹, pode-se utilizar a Equação de Kremser, equação 5.2.1. (SEADER, 2011), para relacionar o número de estágios de equilíbrio (N) e o fator de absorção (A), diretamente relacionado à razão líquido/vapor na coluna:

$$\Phi = \text{fração não absorvida} = \frac{A - 1}{A^{N+1} - 1} \quad (5.2.1)$$

A vazão mínima de absorvente é calculada considerando o cenário limite de um número infinito de estágios de equilíbrio, relacionado a um fator de absorção mínimo (A_{MIN}).

$$\Phi = \lim_{N \rightarrow \infty} \left(\frac{A_{MIN} - 1}{A_{MIN}^{N+1} - 1} \right) = 1 - A_{MIN} \quad (5.2.2)$$

Por sua vez, por balanço molar na coluna, a fração não absorvida (Φ) pode ser dada pelas composições de CO₂ na entrada (y_{in}) e na saída da coluna (y_{out}):

$$y_{in} \Phi V = y_{out} V \quad (5.2.3)$$

$$\Phi = \frac{y_{out}}{y_{in}} = 1 - A_{MIN} \quad (5.2.4)$$

⁹ Hipótese 6 apresentada no Capítulo 4.

Logo a razão líquido/vapor mínima, descrita na Equação 2.2, pode ter seu fator de absorção substituído pela relação dada na Equação 5.2.4:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{mín molar}} = \left(1 - \frac{y_{out}}{y_{in}}\right) \left(\frac{H}{P}\right) \quad (5.2.5)$$

Esta relação pode ainda ser dada em termos das vazões volumétricas, nas condições normais de temperatura e pressão:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\text{mín vol (Nm}^3\text{)}} = \left(1 - \frac{y_{out}}{y_{in}}\right) \left(\frac{H}{P}\right) \left(\frac{MM_{H_2O}}{MM_{\text{biogás}}}\right) \left(\frac{\rho_{\text{biogás}_{CNTP}}}{\rho_{\text{água}}}\right) \quad (5.2.6)$$

Onde:

L: Vazão molar de líquido, em m³/s

V: Vazão molar de gás, em Nm³/s

y_{out} : composição de CO₂ no biogás, na saída da coluna

y_{in} : composição de CO₂ no biogás, na saída da coluna

MM_{H_2O} : massa molar da água, em kg/kmol

$MM_{\text{biogás}}$: massa molar do biogás, em kg/kmol

$\rho_{\text{biogás}_{CNTP}}$: massa específica do biogás na CNTP, em kg/m³

$\rho_{\text{água}}$: massa específica da água em kg/m³

Neste ponto, algumas considerações sobre as propriedades volumétricas dos fluidos na coluna são necessárias:

- Água se comporta como fluido incompressível com massa específica igual a 997 kg/m³ e massa molar igual a 18 kg/kmol a 25°C (PERRY, 2008);

- A massa molar do biogás é calculada para uma mistura de binária de metano e gás carbônico, cujas massas molares são 16 kg/kmol e 44 kg/kmol, respectivamente (PERRY, 2008):

$$MM_{biogás} = 44y_{in} + 16(1 - y_{in}) \quad (5.2.7)$$

- A massa específica do biogás, nas condições normais de temperatura (273 K) e pressão (1 atm), é calculada considerando as massas específicas de metano (1,977 kg/m³) e de gás carbônico (0,708 kg/m³) (PERRY, 2008).

$$\rho_{biogás} = 1,977y_{in} + 0,708(1 - y_{in}) \quad (5.2.8)$$

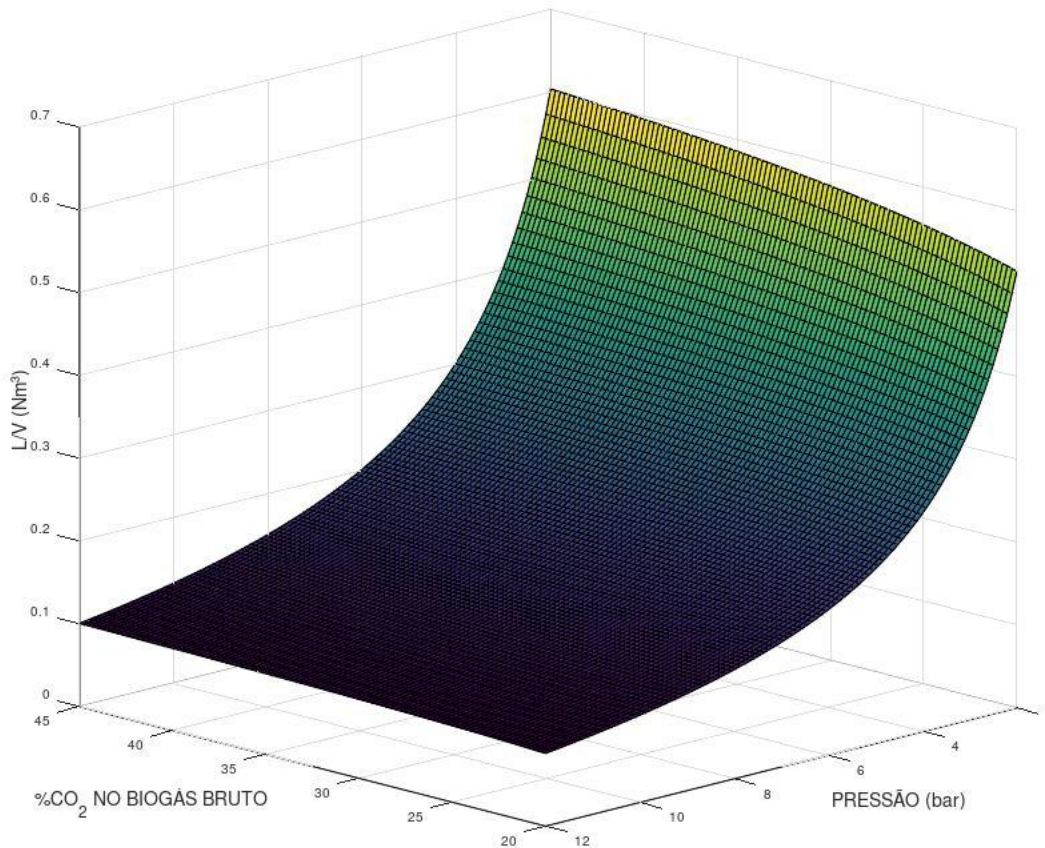
Substituindo as equações 5.2.7 e 5.2.8 na equação 5.2.6:

$$\left(\frac{L}{V}\right)_{\min vol (Nm^3)} = \left(1 - \frac{y_{out}}{y_{in}}\right) \left(\frac{H}{P}\right) \left(\frac{18}{44y_{in} + 16(1 - y_{in})}\right) \left(\frac{1,977y_{in} + 0,708(1 - y_{in})}{997}\right) \quad (5.2.9)$$

Os dados apresentados na Tabela 3.3.2 mostram intervalos típicos para a composição de entrada e pressão de operação, os quais são de 0,25 a 0,45 e 2 a 12 bar, respectivamente. Para uma composição de saída definida de acordo com a legislação nacional (4% máximo de CO₂ no biometano) (ANP, 2015), esta razão varia de 0,1 a 0,6, conforme ilustra a Figura 5.2.1. Destaca-se que esta figura pode ser utilizada como ferramenta para o projeto de *water scrubbers*, evitando o superdimensionamento destas unidades.

Figura 5.2.1. Variações da Razão entre Vazões Volumétricas de Biogás e Água no Processo de *water scrubbing* para Produção de Biometano com 4% de CO₂.

RAZÃO L/V VOLUMÉTRICO NA COLUNA DE ABSORÇÃO PARA BIOMETANO COM 4% DE CO₂



Fonte: Pelo autor

Todavia, a vazão de líquido utilizada, em geral, é definida como 50% acima da vazão mínima (SEADER, 2011). Este fator que relaciona a vazão mínima e a vazão de líquido é um critério de projeto heurístico. Sugere-se adotar o critério utilizado na planta de IIT Dehli (dados na Tabela 3.3.2), cujo fator é 1,75, uma vez que esta é uma das plantas já com maior tempo de operação. Feita esta consideração, pode-se chegar a uma relação que defina a vazão volumétrica de água a ser utilizada, dada uma produtividade volumétrica de biometano (V).

$$L_{vol} = 1,75V \left(1 - \frac{y_{out}}{y_{in}}\right) \left(\frac{H}{P}\right) \left(\frac{18}{44y_{in} + 16(1 - y_{in})}\right) \left(\frac{1,977y_{in} + 0,708(1 - y_{in})}{997}\right) \quad (5.2.9)$$

Destaca-se que, adotando o fator de 75%, a relação anterior pode ser descrita em termos do fator de absorção:

$$A = 1,75 \left(1 - \frac{y_{out}}{y_{in}}\right) = 1,75(1 - \Phi) \quad (5.2.10)$$

5.3 - Número Estágios de Equilíbrio

De forma semelhante, o número mínimo de estágios de equilíbrio pode ser obtido pela análise do fator de absorção pela metodologia de Kremser. O cálculo do número de estágios é precedido pela determinação da fração não absorvida especificada (Φ) e do fator de absorção (A). A primeira é determinada pelas composições de entrada e de saída, conforme a equação 5.2.4; o segundo pelas vazões molares de gás e líquido, pela pressão de operação, equilíbrio descrito por Henry ($H = 1641,1$ bar) e equação 2.2. Determinados “A” e “ Φ ”, o número mínimo de estágios (N) é calculado pela relação de Kremser (equação 5.2.1).

A partir dos dados de operação (já descritos na Tabela 3.3.2) da planta-piloto de IIT-Delhi, o protótipo experimental descrito em Chandra, 2012 e as plantas de Tohana, Appolonia e Mustankorkea, foram avaliadas estas variáveis a fim de se determinar critérios heurísticos no projeto de *water scrubbers*. Os dados compilados (pressão, vazões e composições) e calculados (Φ , A, N_{min}) são descritos na Tabela 5.3.1.

Tabela 5.3.1. Relação Molar Água/CO₂ na Coluna de Absorção a Pressão de 2 a 12 bar, considerando critério econômico do fator de absorção

PLANTA	Pressão (bar)	Vazões (Nm ³ /h)		Composição de CO ₂		Φ	A	N_{min}
		Água	Biogás	Entrada	Saída			
IIT Delhi	10	4,00	20,0	0,37	0,05	0,135	1,51	2,79
Tohana	-	70,0	60,0	0,43	0,05	0,116	-	-
Chandra	9,0	2,00	2,00	0,32	0,06	0,188	6,81	0,81
Appolonia	10	-	8,75	0,37	0,03	0,081	-	-
Mustankorkea	30	$1,67 \times 10^{-4}$	$1,67 \times 10^{-4}$	0,41	0,037	0,090	2,27	2,31

Fonte: Pelo autor

Conclui-se que há uma tendência no projeto de absorvedoras para este processo com fração não absorvida média de 0,122. Todavia, não foi observada tendência no número de estágios, nem no fator de absorção.

Para este estudo, considerando a equação 5.2.10 e a fração não absorvida média dos dados experimentais apresentados na Tabela 5.3.1 de $\Phi_{\text{médio}} = 0,122$, pode-se utilizar como critério heurístico de projeto o fator de absorção de 1,53. Destaca-se que este valor, além de ter sido estimado a partir de dados experimentais de plantas já existentes, é próximo ao de $A=1,4$, indicado como critério econômico para colunas de absorção em geral. Segundo o gráfico de Kremser (SEADER, 2011), para $A=1,53$, é possível absorver até 99,9999999% do soluto variando o número de estágios.

Também é possível perceber que as plantas de Chandra e Mustankorkea utilizam vazões de água excessivas, uma vez que o critério econômico prevê um fator de absorção por volta de 1,4 (SEADER, 2011). Alternativamente, estas duas plantas poderiam operar com maiores vazões de biogás e, conseqüentemente, otimizariam a produção de biometano. Estas análises e melhorias dos processos já implementados são fundamentais para que as tecnologias relativamente novas no cenário energético global se tornem mais competitivas, e a utilização de fontes renováveis possa ganhar mais destaque nas matrizes energéticas de cada nação.

5.4 - Estado Estacionário

Para as condições de operação de IIT-Delhi, com número de estágios calculados de acordo com a Tabela 5.3.1. e condições descritas no tópico 4.4, as composições de CO_2 por estágio do modelo linearizado proposto neste trabalho são dadas na Tabela 5.4.1.

Tabela 5.4.1. Composição de CO_2 predita pelo Modelo no Biogás em cada Estágio da Coluna de Absorção de IIT-Delhi

Estágio (n)	% CO_2
1	4,05
2	9,74
3	16,58

Fonte: Pelo autor

Salienta-se que a composição do biogás tratado, por volta de 4%, é condizente com o resultado experimental descrito na operação de IIT-Delhi (3 a 7 %). Considerando a composição média do biometano produzido de 5% de gás carbônico, conclui-se que o modelo apresenta erro absoluto menor que 1% para este caso.

Ainda, o mesmo modelo foi utilizado para prever a composição do biometano produzido do protótipo experimental descrito por Chandra, 2012, que produz um biometano com 3,5 a 8,5 % de gás carbônico. O modelo determinou a composição de 3,24% de CO₂, apresentando um erro menor que 3% em relação à média de composição de CO₂ determinado experimentalmente.

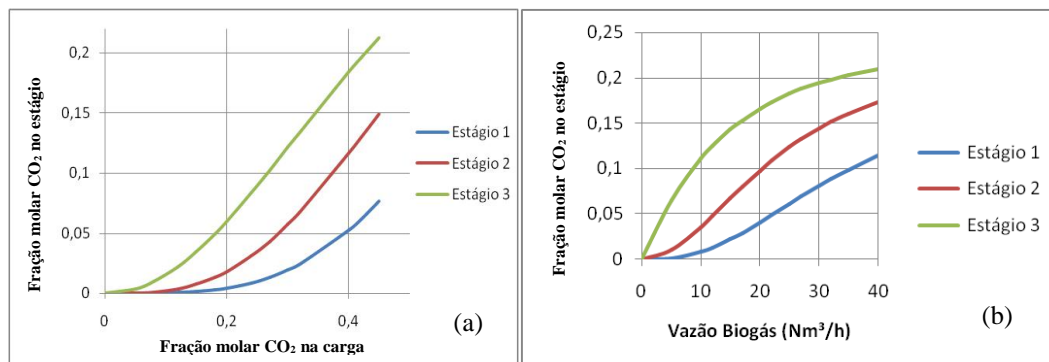
Salienta-se que os desvios observados, sempre superestimando a absorção da coluna, estão relacionados à aproximação do número de estágios – calculado conforme metodologia descrita no item 5.3 – ao número discreto imediatamente superior. Esta aproximação – necessária e inerente à abordagem por estágios de equilíbrio – inevitavelmente carrega consigo os pequenos desvios observados.

Todavia, desvios tão diminutos representam uma acurácia significativa do modelo estacionário. Destaca-se a importância do desenvolvimento deste modelo para o projeto de *water scrubbers*: o conhecimento do percentual de gás carbônico retirado do biogás permite analisar a eficiência destas colunas sem gastos com protótipos experimentais. Isto é, a eficiência da coluna pode ser estimada ainda em fase de projeto e tais dados podem ser úteis para estudos de otimização destes sistemas. Por exemplo, em países cuja a legislação para comercialização do biometano seja menos restritiva, o modelo estacionário presente neste trabalho é valioso na proposição de colunas menos eficientes e mais baratas. É verdade que a maior parte dos *water scrubbers* utilizados atualmente tem eficiências superestimadas para a demanda, e o uso de colunas com menor custo de investimento pode tornar esta tecnologia mais competitiva.

Foi realizado também um estudo do comportamento estacionário da coluna frente a diferentes variações nas vazões e nas composições (Figuras 5.4.1 a 5.4.3), isto é, mantendo

as demais condições de operações, foi determinada a composição em termos de CO_2 em cada estágio (n) do biometano produzido para diferentes cenários de composição do biogás bruto, de vazão de água e de vazão de biogás. Os parágrafos seguintes consistem em uma análise de cada cenário.

Figura 5.4.1. Composição em Termos de CO_2 para Diferentes Composições de Biogás Bruto (a) e Vazão de Biogás (b) em IIT-Delhi

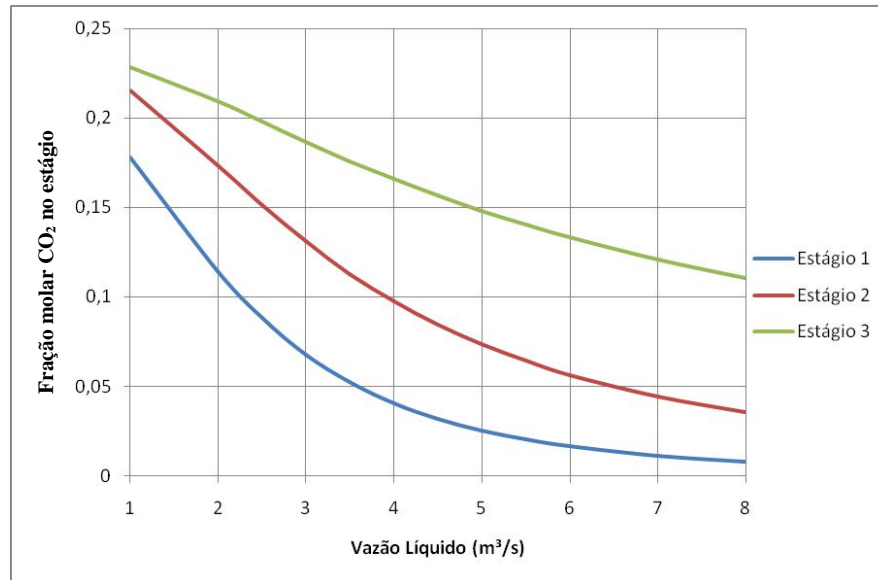


Fonte: Pelo Autor

A Figura 5.4.1.a ilustra a resposta da composição do biometano produzido a diferentes perturbações da composição. O estágio do fundo ($n = 3$) é o mais sensível a estas perturbações, uma vez que é o estágio que experimenta primeiramente este distúrbio. Observações semelhantes são feitas para a Figura 5.4.1.b, que representa a composição de biometano frente a diferentes cenários de vazões de biogás. A tendência ascendente das funções representadas nesta figura também representa o comportamento físico do sistema: o incremento da vazão molar de CO_2 , seja pela vazão de biogás ou pelo aumento da composição deste componente na corrente gasosa, implica o aumento da composição de CO_2 no biometano produzido.

Em ambos os casos, é evidente o comportamento não linear da composição de biometano frente a estas perturbações. Todavia, a depender da restrição magnitude da perturbação, é possível que os desvios a serem gerados na etapa de linearização do modelo – fundamental para elaboração do espaço de estados – sejam desprezíveis. Os resultados apresentados no próximo tópico confirmam esta hipótese.

Figura 5.4.2. Composição em Termos de CO_2 para Diferentes Vazões de Líquido em IIT-

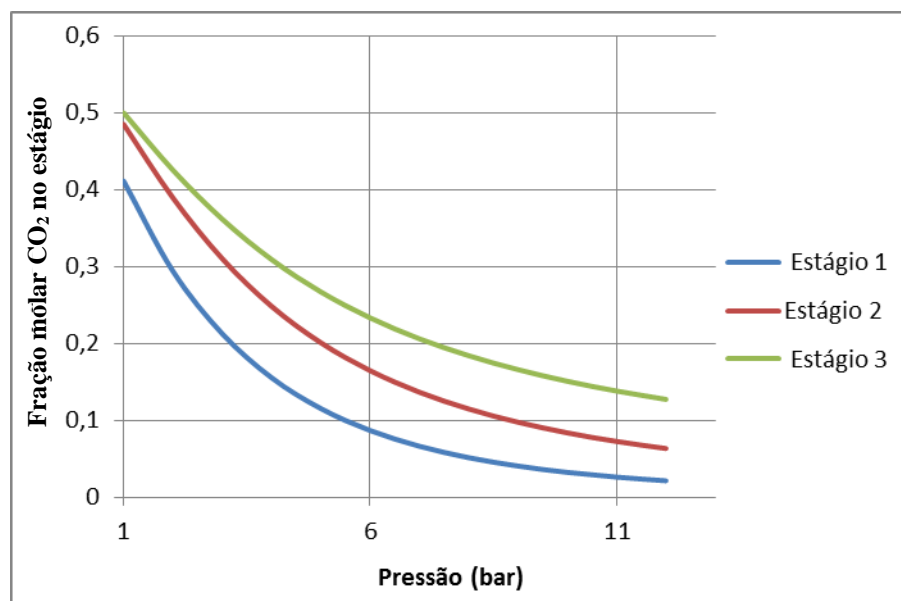


Fonte: Pelo Autor

A Figura 5.4.2, que representa os efeitos da vazão de água na composição do biometano produzido, já ilustra um efeito contrastante em relação às figuras anteriores. De fato, o aumento da vazão de absorvente (água) implicaria na redução do soluto (CO₂) no biogás purificado e, por isso, a função de cada estágio é descendente. Desvios da linearização são observados para faixas mais amplas nas alterações das vazões e podem impactar significativamente a precisão do modelo dinâmico linearizado.

Analogamente, o aumento da pressão da coluna culmina em um aumento de eficiência de absorção da coluna e, conseqüentemente, uma queda da composição de CO₂ do biometano, conforme ilustrado na Figura 5.4.3. As observações feitas em relação à restrição à faixa de linearização também se aplicam às alterações da pressão da coluna.

Figura 5.4.3. Composição em Termos de CO₂ para Diferentes Pressões da coluna de IIT-Delhi



Fonte: Pelo Autor

5.5 - Dinâmica

Foram avaliados os efeitos de perturbações na composição da carga de biogás, na vazão de biogás, na vazão de água, na pressão e na temperatura de operação da coluna sobre o teor de gás carbônico no biometano produzido em um *water scrubber* semelhante a IIT-Delhi¹⁰.

A partir do modelo não linearizado (equação 4.3.1) foi possível a determinação de um modelo linearizado através da representação em série de Taylor truncada no primeiro termo, dado em termos de variáveis de desvio (equação 5.5.1), considerando a primeira derivada do modelo não-linearizado em relação a cada variável de estado e de entrada e seus valores no estado estacionário (equações 5.5.2 a 5.5.10)¹¹

¹⁰ Condições Operacionais Estacionárias e de projeto descritas na Tabela 5.3.1.

¹¹ Variáveis de desvio são representadas com apóstrofo e o valor da variável no estado estacionário é representado com sub-índice “ss”.

$$\frac{d(x'_i)}{dt} = \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_{n-1}} \right\} x'_{n-1} - \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_n} \right\} x'_n + \left\{ \frac{\partial f}{\partial x_{n+1}} \right\} x'_{n+1} + \left\{ \frac{\partial f}{\partial L} \right\} L' + \left\{ \frac{\partial f}{\partial V} \right\} V' + \left\{ \frac{\partial f}{\partial P} \right\} P' + \left\{ \frac{\partial f}{\partial T} \right\} T' \quad (5.5.1)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_{n-1}} = \frac{L_{ss}}{M_{ss}} \quad (5.5.2)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_{n+1}} = \frac{V_{ss} \left(\frac{H_{ss}}{P_{ss}} \right)}{M_{ss}} \quad (5.5.3)$$

$$\frac{\partial f}{\partial x_{n+1}} = \frac{V_{ss} \left(\frac{H_{ss}}{P_{ss}} \right)}{M_{ss}} \quad (5.5.4)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial f}{\partial L} = & - \frac{1,384 k_1 x_{n+1 \ ss} H_{ss} V_{ss} L_{ss}^{0,4}}{P_{ss} L_{ss}^{1,23}} + \frac{1,384 k_1 x_{n \ ss} \left(\frac{H_{ss} V_{ss}}{P_{ss}} + L_{ss} \right) + 1,66 k_1 (x_{n \ ss} - \frac{x_{n+1 \ ss} H_{ss} V_{ss}}{P_{ss}})}{L_{ss}^{1,73}} - \frac{x_{n \ ss}}{M_{ss}} \\ & + \frac{1,107 k_1 x_{n-1 \ ss} - 2,076 k_2 \frac{H_{ss} V_{ss}}{P_{ss}} (x_{n+1 \ ss} - x_{n \ ss} (1 + L_{ss}))}{L_{ss}^{0,73}} - 2,076 k_2 x_{n-1 \ ss} L_{ss}^{0,27} \end{aligned} \quad (5.5.5)$$

Onde:

$$k_1 = \frac{0,44 A_c^{0,57} \varepsilon^{0,23} g^{0,13} C_h^2 a^{0,37} \rho_{H_2O}^{1,17} L_{ss}^{0,5}}{\mu^{0,17}} \quad (5.5.6)$$

$$k_2 = \frac{0,44 A_c^{0,57} g^{0,13} C_h^2 a^{0,37} L_{ss}^{1,5} \rho_{H_2O}^{1,83}}{\varepsilon^{0,43} \mu^{0,17}} \quad (5.5.7)$$

$$\frac{\partial f}{\partial V} = \left(\frac{H_{ss}}{P_{ss} M_{ss}} \right) (x_{n+1 \ ss} - x_{n \ ss}) \quad (5.5.8)$$

$$\frac{\partial f}{\partial P} = \left(\frac{V_{ss} H_{ss}}{P_{ss}^2 M_{ss}} \right) (x_{n \ ss} - x_{n+1 \ ss}) \quad (5.5.9)$$

$$\frac{\partial f}{\partial T} = \ln \left(\frac{21,6779}{T} + \frac{3796,5}{T^2} + 0,00056 T \right) \left(\frac{V_{ss} H_{ss}}{P_{ss} M_{ss}} \right) (x_{n+1 \ ss} - x_{n \ ss}) \quad (5.5.10)$$

em que:

L: Vazão de água, em m³/s

V: Vazão de Biogás em Nm³/s

x_n: composição em termos de CO₂ na água no estágio n

x_{n-1}: composição em termos de CO₂ na água no estágio inferior ao estágio “n”

x_{n+1} : composição em termos de CO₂ na água no estágio superior ao estágio “n”.

P: pressão da coluna (bar)

T: temperatura de operação da coluna (K)

M: fator de retenção de líquido

H: constante de Henry (bar)

ε : porosidade do recheio;

A_c : área interna da coluna (m²);

ρ_{H_2O} : massa específica da água (kg/m³);

C_h : fator do C_h do recheio;

α : área superficial do recheio por volume de recheio (m²/m³);

g : aceleração da gravidade (m/s²);

μ : viscosidade da água (Pa.s);

Este modelo foi representado em um espaço de estado¹² para uma coluna com 3 estágios, como o caso de estudo, IIT-Delhi:

$$\dot{\underline{x}} = \begin{bmatrix} \frac{dx_1}{dt} \\ \frac{dx_2}{dt} \\ \frac{dx_3}{dt} \end{bmatrix} \quad (5.5.11)$$

¹² As nomenclaturas das matrizes e vetores do espaço de estado, bem como a metodologia, são descritas nas equações 4.3.3 e 4.3.4

$$\underline{\underline{A}} = \begin{bmatrix} -\frac{L + V\left(\frac{H}{P}\right)}{M} & \frac{V\left(\frac{H}{P}\right)}{M} & 0 \\ \frac{L}{M} & -\frac{L + V\left(\frac{H}{P}\right)}{M} & \frac{V\left(\frac{H}{P}\right)}{M} \\ 0 & \frac{L}{M} & -\frac{L + V\left(\frac{H}{P}\right)}{M} \end{bmatrix} \quad (5.5.12)$$

$$\underline{x} = \begin{bmatrix} x_1 \\ x_2 \\ x_3 \end{bmatrix} \quad (5.5.13)$$

$$\underline{\underline{B}} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial f_{n=1}}{\partial L} & \frac{\partial f_{n=1}}{\partial V} & \frac{\partial f_{n=1}}{\partial P} & \frac{\partial f_{n=1}}{\partial T} \\ 0 & \frac{\partial f_{n=2}}{\partial L} & \frac{\partial f_{n=2}}{\partial V} & \frac{\partial f_{n=2}}{\partial P} & \frac{\partial f_{n=2}}{\partial T} \\ \frac{V}{M} & \frac{\partial f_{n=3}}{\partial L} & \frac{\partial f_{n=3}}{\partial V} & \frac{\partial f_{n=3}}{\partial P} & \frac{\partial f_{n=3}}{\partial T} \end{bmatrix} \quad (5.5.14)$$

$$\underline{u} = \begin{bmatrix} y_7 \\ L \\ V \\ P \\ T \end{bmatrix} \quad (5.5.15)$$

$$\underline{\underline{C}} = \begin{bmatrix} \frac{H}{P} \\ \frac{H}{P} \\ \frac{H}{P} \end{bmatrix} \quad (5.5.16)$$

$$\underline{y} = \begin{bmatrix} y_1 \\ y_2 \\ y_3 \end{bmatrix} \quad (5.5.17)$$

As funções de Transferência, obtidas através de manipulação deste espaço de estado no *GNU Octave*, são apresentadas na Tabela 5.5.1.

Tabela 5.5.1. Funções de Transferência para Perturbações na Composição e Vazão do Biogás de Entrada, Vazão de Água e Pressão e Temperatura da Coluna

Perturbação	Função de Transferência	Zeros
Composição	$\frac{\overline{(y_{CO_2})_{saída}}}{\overline{(y_{CO_2})_{entrada}}} = \frac{2,416 \times 10^{-5}}{s^3 + 0,2493s^2 + 0,01759s + 0,0003136}$	-
Vazão de Líquido	$\frac{\overline{(y_{CO_2})_{saída}}}{\overline{L}} = \frac{-0,03562s^2 - 0,008397s - 0,0005179}{s^3 + 0,2493s^2 + 0,01759s + 0,0003136}$	-0.11787 + 0.02541i -0.11787 - 0.02541i
Vazão de Gás	$\frac{\overline{(y_{CO_2})_{saída}}}{\overline{V}} = \frac{0,0195s^2 + 0,003919s + 0,0002811}{s^3 + 0,2493s^2 + 0,01759s + 0,0003136}$	-0.10047 + 0.06571i -0.10047 - 0.06571i
Pressão	$\frac{\overline{(y_{CO_2})_{saída}}}{\overline{P}} = \frac{-0,0001829s^2 - 3,675 \times 10^{-5}s - 2,636 \times 10^{-6}}{s^3 + 0,2493s^2 + 0,01759s + 0,0003136}$	-0.10047 + 0.06571i -0.10047 - 0.06571i
Temperatura	$\frac{\overline{(y_{CO_2})_{saída}}}{\overline{T}} = \frac{4,44 \times 10^{-5}s^2 - 8,925 \times 10^{-6}s - 6,402 \times 10^{-7}}{s^3 + 0,2493s^2 + 0,01759s + 0,0003136}$	-0.10047 + 0.06571i -0.10047 - 0.06571i

Fonte: Pelo autor

A partir da análise destas funções de transferência, de seus zeros e polos, pode-se concluir que a ordem de cada de transferência está atrelada ao número de estágios da coluna: para uma coluna de “n” estágios, a função de transferência que descreve a dinâmica da composição do biometano produzido em função de uma perturbação é de n -ésima ordem.

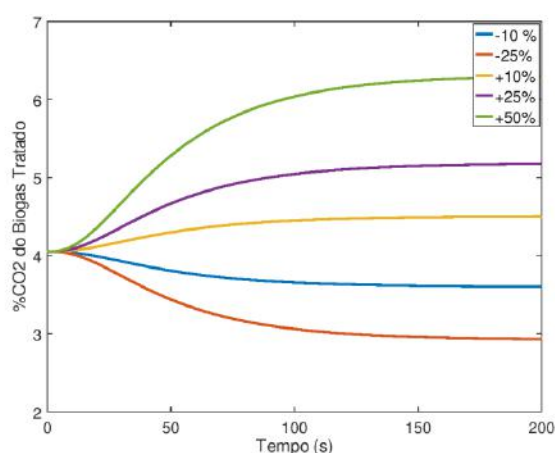
O sistema apresenta resposta estável para as perturbações avaliadas, uma vez que todos seus polos (-0,139; -0,083; -0,27) são negativos. Também é esperada a ausência de comportamento oscilatório, pois todos os polos apresentam parte imaginária nula. Ainda, como a parte real de todos os zeros obtidos é positiva, as funções de transferência obtidas não produzem resposta inversa.

Esta análise do perfil de resposta permite, em estudos futuros, uma análise do sistema mais adequada de controle a estes sistemas. O perfil de resposta bem comportada, isto é, sem

resposta inversa ou comportamento oscilatório já induz ao uso de estratégias de controle mais simples para este sistema.

A representação do sistema no espaço de estados permitiu também representar graficamente o comportamento dinâmico da composição do biogás purificado frente às possíveis perturbações na composição da carga (Figura 5.5.1), na vazão de biogás e de água (Figura 5.5.2), na pressão e temperatura de operação (Figura 5.5.3).

Figura 5.5.1. Resposta da Composição do Biogás Purificado frente a Perturbações Degrau na Composição da Carga



Fonte: Pelo Autor

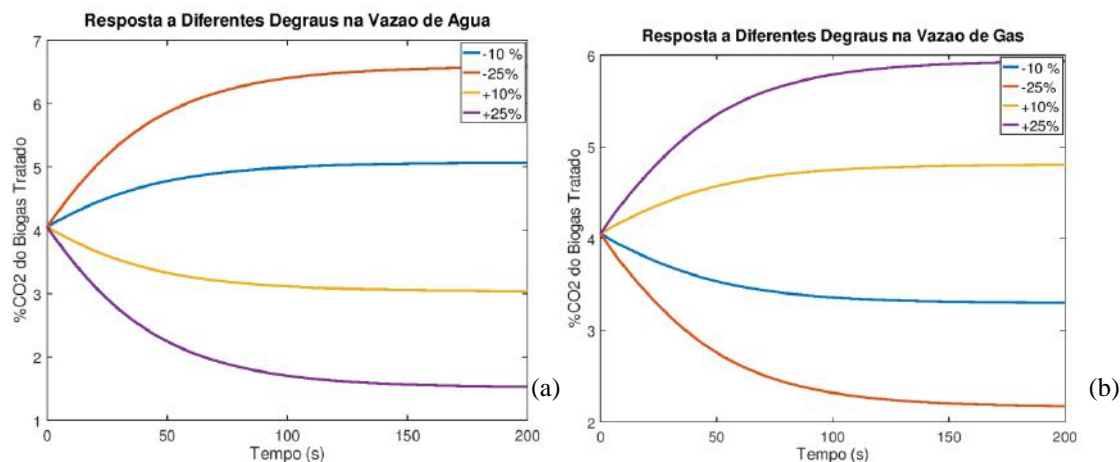
A Figura 5.5.1 ilustra que a dinâmica da coluna é relativamente rápida, alcançando regime permanente por volta de 3 minutos. Este fato está atrelado ao pequeno número de estágios da coluna e se repete nos perfis de resposta analisados a seguir. Reitera-se que o número reduzido de estágios é uma característica das plantas de purificação do biogás. Portanto, uma dinâmica por volta de 3 minutos é uma característica esperada na maioria das plantas de *water scrubber*. Certamente, este é um dado fundamental para o dimensionamento de estratégias de controle para estas colunas: distúrbios podem afetar rapidamente toda a coluna e controladores que respondam com a agilidade necessária podem ser desafios para o projeto de plantas intrínsecamente seguras.

Ainda, na análise de perturbações da composição do biogás bruto no estágio de saída de biogás é destacado um atraso, na magnitude de segundos. Sugere-se que este atraso esteja

relacionado à dinâmica de transferência de massa entre estágios: o estágio de saída do biogás, por ser o último estágio de equilíbrio, experimenta de forma mais significativa este atraso de resposta. Salienta-se que, para o dimensionamento de plantas em maior escala de *water scrubber*, o dimensionamento deste atraso pode ser importante para o dimensionamento do controle e do comissionamento destas colunas.

Todavia, apesar de rápidas as respostas, o efeito sobre a composição do biometano tratado não são tão acentuados: o aumento em 50% de CO₂ na vazão de biogás fornece um biometano com apenas 2 % a mais de CO₂. Isto é, a composição do biometano gerado é pouco sensível às variações de CO₂ da carga. Este fato se explica ao tradicional superdimensionamento das vazões de água das plantas de *water scrubber* e sugere o estudo quanto à manipulação de outras variáveis a fim de reduzir custos de operação.

Figura 5.5.2. Resposta da Composição do Biogás Purificado frente a Perturbações na Vazão de Água (a) e de Biogás (b)



Fonte: Pelo Autor

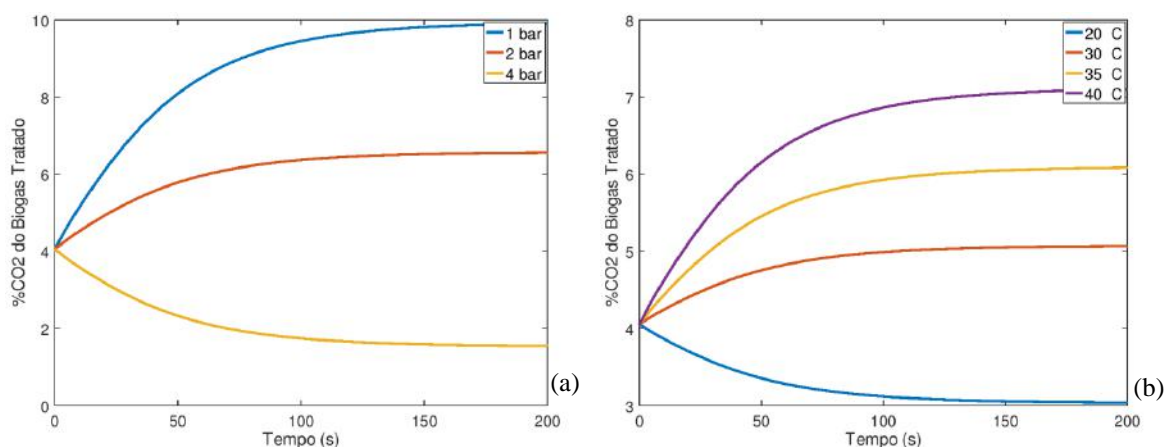
Os efeitos das perturbações nas vazões de água e de biogás (Figura 5.5.2) são antagônicos e condizentes com a natureza do processo: o incremento da vazão de água culmina em uma absorção maior de CO₂ e, portanto, em uma diminuição do teor de CO₂ no biometano produzido (SEADER, 2011). De fato, estes efeitos antagônicos já eram preditos pelos ganhos estáticos das funções de transferências descritas na Tabela 5.5.1 e na análise do estado estacionário da Figura 5.4.1.

Embora estes efeitos sejam antagônicos, eles não ocorrem na mesma proporção: o fator de retenção de líquido é o responsável por promover respostas de maior magnitude para perturbações na vazão de água. Por exemplo, o aumento de 25 % da vazão molar de água é capaz de produzir um biometano com menos 2 % de CO₂, enquanto que a uma diminuição da vazão molar de gás de mesma magnitude produz um biometano com mais de 2 % de CO₂. A transferência de massa está relacionada diretamente à retenção de líquido e, por conta disso, o sistema é mais sensível a alterações na vazão de água do que de biogás. Portanto, o entendimento dos efeitos que os diferentes tipos de recheios utilizados na coluna tem sobre a retenção de líquido e, conseqüentemente, sobre a sensibilidade dos distúrbios na vazão de água é um critério de projeto essencial e objeto de estudo para o desenvolvimento desta tecnologia.

Destaca-se mais uma vez a rapidez das respostas para uma coluna com apenas 3 estágios: o regime permanente é atingido em poucos minutos, com resposta não oscilatória e ausência de resposta inversa. As considerações feitas sobre as possíveis estratégias de controle para a composição neste capítulo, levando em conta este tempo de resposta, também são válidas para o controle das vazões. Da mesma forma, distúrbios drásticos nas vazões (na ordem de 50%) nas vazões de água ou de biogás também não produzem alterações maiores que 3%, o que sugere que este não seja o principal critério de controle destas colunas.

Diferentemente, os efeitos das condições de operação da coluna – pressão e temperatura (Figura 5.5.3) – mostram uma relevância maior para o controle do processo. Os efeitos das variações de temperatura e de pressão previstos pelo modelo dinâmico também são condizentes com aqueles típicos observados nas colunas de absorção, isto é, obtém-se maior eficiência de absorção pelo aumento da pressão e diminuição da temperatura e vice-versa (SEADER, 2011).

Figura 5.5.3. Resposta da Composição do Biogás Purificado frente a Perturbações Degrau na Pressão (a) e Temperatura (b) da Coluna



Fonte: Pelo Autor

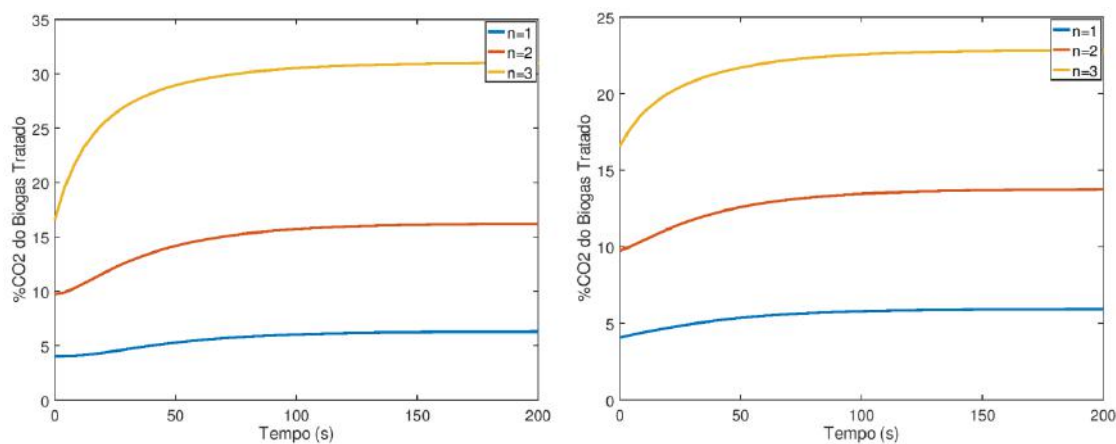
A análise gráfica do comportamento dinâmico do teor de CO₂ nesta figura permite concluir que os distúrbios na pressão e temperatura da coluna são os que afetam mais significativamente a qualidade do biometano produzido, apesar das respostas conservarem a característica não-oscilatória e de rápida estabilização. Salienta-se que a depressurização da coluna, que pode ser causada por uma falha no compressor, pode levar a teores próximos de 10 % de CO₂ na corrente gasosa de saída, o que comprometeria severamente o poder calorífico desse combustível.

Apesar de o sistema apresentar maior sensibilidade às variações de pressão, estas falhas são mais incomuns frente às variações de temperatura das correntes, que, em geral não é controlada: variações da temperatura na faixa típica de amplitude térmica ambiente impactam significativamente no teor de biogás. Este estudo destaca que pequenos incrementos de temperatura produzem efeitos relevantes na composição de CO₂ no biogás purificado. O uso de correntes com temperaturas maiores que 30°C, por exemplo, pode incrementar em mais de 2 % o teor de CO₂ de biometano, em comparação com a condição operacional estacionária – correspondendo a uma variação de mais de 25% em relação à composição em regime permanente. Em trabalhos futuros, a análise de sistemas de controle da temperatura que permitam manipular esta condição operacional de forma mais efetiva

podem inspirar projetos que utilizem vazões de água e altura de colunas menores, reduzindo custos de investimento.

Também foi proposto o estudo do perfil da coluna para o aumento da composição e da vazão do biogás de entrada (Figura 5.5.4).

Figura 5.5.4. Resposta do Teor de CO₂ na Fase Gasosa em Cada Estágio (n) frente ao Aumento de 50 % Composição de Biogás da Carga (a) e Aumento de 50 % Vazão de Biogás da Carga (b)



Fonte: Pelo Autor

Através desta figura, pode-se inferir que, para nestas condições de projeto e operação¹³, a composição percentual de CO₂ no biogás varia de 5 a 10% entre estágios. Este dado é essencial caso se desenvolvam aplicações para biogás com teores intermediários entre o biogás bruto e o biometano, podendo ser uma frente para produção de dois produtos com especificações (em termo de poder calorífico) diferentes na mesma planta.

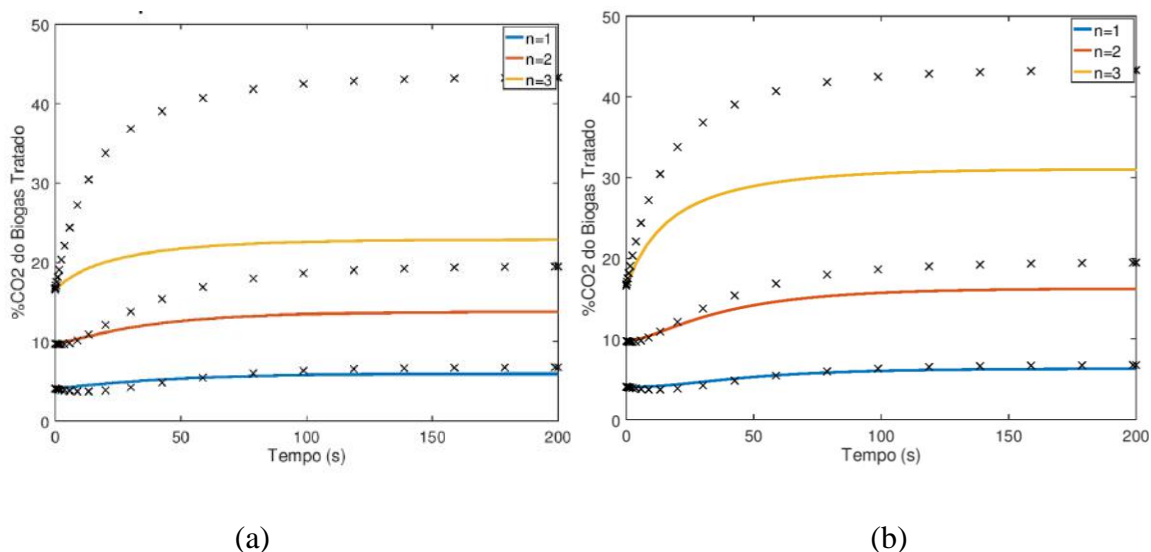
Estes gráficos também ressaltam o atraso do estágio de saída de biogás (n =1) e a menor sensibilidade frente aos estágios inferiores. De fato, a Figura 5.5.1 explica o tempo morto já evidenciado na análise individual do último estágio da Figura 5.5.1: para perturbações na composição do biogás bruto, o atraso na resposta no estágio de saída do biogás é mais evidente – acredita-se que pela dinâmica da transferência de massa dos

¹³ Condições Operacionais Estacionárias e de projeto descritas na Tabela 5.3.1.

estágios anteriores. Esta é uma informação que pode diferenciar as estratégias de controle em cada estágio para colunas maiores.

Por fim, os resultados obtidos dos dois casos anteriores foram comparados com um modelo não-linearizado¹⁴ (Figura 5.5.5), baseado em uma integração pelo método de Runge-Kutta com passo variável, implementado via *ode45* no *GNU Octave* através da matriz *A* (equação 5.5.12). A matriz *A* além de representar a matriz de estados, também pode ser entendida como a matriz que descreve o estado estacionário para o modelo não linearizado.

Figura 5.5.5. Comparação do Perfil da Coluna: Modelos Linearizados e Não Linearizado para
(a) Perturbações com Aumento de 50% Composição da Carga (b) Aumento de 25% na
Vazão de Biogás em cada estágio “n”



Fonte: Pelo Autor

A Figura 5.5.5 ilustra que há uma discrepância – algumas até maiores que 50% – entre os resultados fornecidos pelos modelos linearizado e não-linearizado para os estágios inferiores, isto é, os de entrada de biogás, enquanto que, para o estágio de saída, as respostas fornecidas para os dois modelos são precisas. Os erros aqui representados, de fato, estão ligados a não-linearidade do modelo. Esta não-linearidade já foi observada através da análise das Figuras 5.4.1 a 5.4.3. Nestas figuras, é notório o comportamento não linear da

¹⁴ O modelo não-linearizado é descrito no tópico 4.3 e apresentado nas equações 4.3.1 e 4.3.2.

composição de CO₂ em função das variáveis analisadas. Salienta-se ainda que estas figuras são referentes apenas ao estágio de saída, o qual possui os menores desvios entre os dois modelos, conforme aponta a Figura 5.5.5.

A não-linearidade pode ser explicada pelas correlações utilizadas no cálculo do fator de retenção de líquido, as quais contam com exponenciais de ordem considerável. Simplificações da expressão de Billet e Schultes para o *holdup* específico de líquido e generalizações para o caso de *water scrubber* podem ser úteis para melhor ajuste do modelo em trabalhos futuros.

Destaca-se ainda que a magnitude do erro entre os modelos está atrelada à magnitude do degrau proporcionado. Os degraus propostos consideraram perturbações severas, ou seja, casos limites de operação. Em perturbações na ordem de até 10 % do valor estacionário provavelmente os erros observados devem ser menores.

No entanto, para o estágio de interesse - o de saída de biogás - o modelo via *ode45* apresenta boa aderência (erro relativo menor que 2%) ao modelo linearizado. Isto é, a linearização proposta, para o estágio de interesse ($n = 1$), não traz erros consideráveis ao modelo. Salienta-se que o desenvolvimento do modelo linearizado é fundamental para obtenção das funções de transferência – ferramentas valiosas em um futuro dimensionamento dos sistemas de controle dos *water scrubber*. Tais constatações validam as funções de transferência do processo representadas na Tabela 5.5.1 e fomentam o estudo das funções de transferências do sistema de controle deste processo.

Conclusão e Perspectivas

No presente trabalho, foi avaliado o processo de purificação de biogás por lavagem com água sob pressão (*water scrubbing*) em diversos aspectos: estado da arte, integrações características do processo, análise de parâmetros de projeto e desenvolvimento de modelo dinâmico. O estudo também conta com uma vasta revisão bibliográfica dos avanços na utilização de biogás como fonte energética no Brasil e no mundo e das tecnologias empregadas na purificação deste recurso.

Com base nesta revisão bibliográfica, foi possível criar uma superestrutura capaz de prever as possíveis integrações das operações unitárias deste processo. A superestrutura desenvolvida, ilustrada na Figura 5.1.1, funciona como um resumo das possíveis opções de plantas que podem ser implementadas.

Foi analisada também a influência de alguns parâmetros de projeto, como a relação das vazões de água/biogás com a pressão de operação – resultados resumidos na Figura 5.2.1 e na Equação 5.2.9. Neste sentido, também foi calculado o número de estágios de equilíbrio em unidades já existentes e ressaltada a tendência de uma absorção média de 12% de CO₂. A análise desta tendência foi precedida por uma revisão das condições de operação e de projeto destas plantas, com dados resumidos na Tabela 3.3.2. Ainda, no item 4.1, são discutidas as consequências da aplicação da Lei de Henry no contexto dos *water scrubbers*, e sugere-se, em trabalhos futuros, que sejam utilizados modelos de coeficiente de fugacidade para a fase gasosa nos HPWS.

A revisão deste estudo não se limitou apenas à revisão de dados experimentais, mas também da literatura quanto à modelagem destas colunas. O número limitado de publicações nesta área – ilustrado na Tabela 3.4.1 – destaca a importância deste trabalho. Ainda quanto à modelagem, foi possível propor um modelo baseado na abordagem em estágios de equilíbrio. O modelo fornecido apresentou erros menores que 2 % em relação à planta de IIT

Delhi. Por fim, a linearização do modelo permitiu a obtenção dos dados dinâmicos da coluna desta planta, através da implementação de um espaço de estados no *software* GNU Octave.

Constatou-se que a linearização forneceu resultados com exatidão razoável para o estágio de saída do biogás, isto é, as funções de transferência para este estágio (Tabela 5.5.1) podem ser utilizadas em outros estudos que objetivem a definição do controle dos *water scrubbers*. O comportamento dinâmico avaliado nas Figuras 5.5.1 a 5.5.5 também serve como referência para aprofundamentos nesta área.

Em trabalhos futuros, seria interessante o estudo de novos ajustes para a linearização do modelo, os quais reduzam os desvios nos estágios inferiores. Além disso, a utilização de coeficientes de fugacidade para a fase gasosa pode contribuir significativamente para o aperfeiçoamento da modelagem.

Espera-se que este trabalho possa contribuir para estudos mais aprofundados, como do controle destas colunas e integração com *stripping*, contemplando pesquisas atreladas aos processos de purificação de biogás, um recurso importante em um contexto global mais exigente quanto à sustentabilidade de suas fontes energéticas.

Referências

ACIOLI, J.L. **Fontes de energia**. Brasília: Editora UnB, 1994.

ANP.**RESOLUÇÃO ANP Nº 8, DE 30.1.2015 - DOU 2.2.2015**. Disponível em <<http://legislacao.anp.gov.br/?path=legislacao-anp/resol-anp/2015/janeiro&item=ranp-8--2015>>. Acesso em dezembro de 2018

ATKINS, P. W.; PAULA, Julio de. **Físico-química**. 8. ed. Rio de Janeiro: LTC, 2008. 2 v. ISBN 9788521616009 (v.1).

AVELLAR, L. H. N. **A valorização dos subprodutos agroindustriais visando a cogeração e a redução da poluição ambiental**. 2001, 111f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, Guaratinguetá, 2001.

BARIN, A.; CANHA, L. N.; ABAIDE, A. R.; MARTINS, L. F. G. **Análise crítica dos atuais incentivos ao uso de fontes renováveis de energia no cenário energético nacional – O caso do biogás**. Universidade Federal de Santa Maria: Santa Maria – RS, 2009.

BARRERA, P. **Biodigestores - Energia, Fertilidade e Saneamento Para Zona Rural**. 2ed. São Paulo: Ícone, 2003.

BILLET, R.; SCHULTES, M. **Predicting Mass Transfer in Packed Columns**. Chem. Eng. Technol. 1993.

BMELV. **Guia Prático do Biogás: Geração e Utilização**. Ed. 5. 2010.

BRASIL. Ministério de Minas e Energia. RenovaBio – **Proposta Modelo: Metas de descarbonização e certificação**. 2017 (mimeo)

BRITISH PETROLEUM COMPANY, 2018. **BP statistical review of world energy**. London, British Petroleum Co.

BUDZIANOWSKI, W.M., WYLOCK, C.E., MARCINIAK, P.A. **Power requirements of biogas upgrading by water scrubbing and biomethane compression: comparative analysis of various plant configurations.** Energy Convers. Manage, 2017.

CARROLL, J. J.; SLUPSKY, J. D.; MATHER, A. E. (1991). **The Solubility of Carbon Dioxide in Water at Low Pressure.** Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1991, 1201–1209. doi:10.1063/1.555900

CALDAS, J. N.; LACERDA, A. I.; VELOSO, E.; PASCHOAL, L.C. M. **Internos de Torres: Pratos e Recheios.** Rio de Janeiro: Ed. UERJ, 2003, 466 p.

CASARA, A. C. **Direito Ambiental do Clima e Créditos de Carbono.** Curitiba: Juruá. 2009.

CHANDRA, R.; VIJAY, V.; SUBBARAO, P. 2012. **Vehicular quality biomethane production from biogas by using an automated water scrubbing system.** ISRN RenewEnergy. 2012.

CIBIOGÁS. **Relatório do Biogás e Biometano do Mercosul.** Disponível em: <<https://www.flipsnack.com/cibiogasdocs/relatorio-debiogas-e-biometano-do-mercosul-2017-fdc9apkeg.html>> Acesso em dezembro de 2018

CLASSEN, P.A.M; LIER, J.B.; STAMRS, A.J.M. **Utilization of biomass for supply of energy carrier, Applied microbiology and biotechnology**, v.52, p.741-755, 1999

COELHO, S. T.; VELÁZQUEZ, S. M. S. G.; MARTINS, O. S.; ABREU, F. C. **A conversão da fonte renovável biogás em energia.** In: CONGRESSO BRASILEIRO DE PLANEJAMENTO ENERGÉTICO, 5., 2006, Brasília. Anais. Brasília: CBPE, 2006.

COZMA, P.; GHINEA, C.; MĂMĂLIĞĂ, I.; WUKOVITS, W.; FRIEDL, A.; GAVRILESCU, M. **Environmental Impact Assessment of High Pressure Water Scrubbing Biogas Upgrading Technology.** CLEAN - Soil, Air, Water, 41(9), 917–927. DOI:10.1002/clen.201200303. 2013

CRIBARI, B. S. **Secagem térmica do Lodo de Esgoto Gerado em uma estação de tratamento do tipo UASB + Biofiltro Aerados Submersos**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, 2004.

CUMEI, BO; WEI, G.; CHAO, T.; JUN, L.; XIAOHUA, L. **Dynamic Control Design and Simulation of Biogas Pressurized Water Scrubbing Process**. 10th IFAC Symposium on Advanced Control of Chemical Processes ADCHEM. Shenyang, China, 2018

DEGANUTTI, R. P.; PALHACI, M.C.J.P.; ROSSI, M. **Biodigestores Rurais: Modelo Indiano, Chinês e Batelada**. Departamento de Arquitetura, Artes e Representações Gráficas, UNESP: (Universidade Estadual Paulista), Bauru, 2002.

DUARTE, F.S. **Que futuro? Ciência, Tecnologia, Desenvolvimento e Ambiente**, Lisboa: Gradiva; Novembro, 2007.

DUARTE, F.S. **A Energia no Quadro das Insustentabilidades**, Revista do Instituto da Defesa Nacional, 2009

EKWURZEL, B.; BONEHAM, J.; DALTON, M.W.; HEEDE, R.; MERA, R.J.; ALLEN, M.R.; FRUMHOFF, P.C. **The Rise In Global Atmospheric CO₂, Surface Temperature, And Sea Level From Emissions Traced To Major Carbon Producers**. In: Climate Change 144 (4), 579-590. 2017

EPE. **Web Map Interativo**. Disponível em <<https://gisepeprd.epe.gov.br/webmapepe/>> – Acesso em dezembro de 2018

FONSECA, F. S. T.; ARAÚJO A. R. A.; HENDGES, T. L. **Análise de viabilidade econômica de biodigestores na atividade suinícola na cidade de Balsas-MA: um estudo de caso**. In: Congresso Sociedade Brasileira De Economia, Administração E Sociologia Rural, 47, 2009, Porto Alegre, RS. Anais. Porto Alegre, RS: Sociedade Brasileira de Economia, Administração e Sociologia Rural, 2009.

GHAIB, K. **Development of a Model for Water Scrubbing-Based Biogas Upgrading and Biomethane Compression.** Chemical Engineering & Technology, 40(10), 1817–1825.doi:10.1002/ceat.201700081. 2017

GASPAROVIC, C. L. M.; **Simulação e controle de uma coluna de absorção para purificação de biogás: avaliação da viabilidade técnica e econômica do processo.** 96 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Medianeira, 2014.

GOLDEMBERG, J. **Energia e desenvolvimento.** *Estudos Avançados*, 12(33), 7-15. 1998

GRYSCHKE, J.M.; BELO, F. R. **Produção e uso do gás metano na agricultura e agroindústria.**1983.

HAHN, H.; KREMER, B. K.; HARTMANN, K.; WACHENDORF, M. **Review of concepts for a demand-driven biogas supply for flexible power generation.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, n°29, p. 383–393, 2014

KALTSCHMITT, M.; HARTMANN, H. **Energieaus Biomasse – Grundlagen, Techniken und Verfahren.** Springer Verlag Berlim, Heidelberg, Nova Iorque, 2001

LÄNTELÄ, J.; LUOSTARINEN, J. D. **Results of design, construction and testing of low-cost modular biogas upgrading systems;** Confidential deliverable, EU FP7VALORGAS project (grant agreement no.241334), 2013.

MAĆKOWIAK, J. **Model for the prediction of liquid phase mass transfer of random packed columns for gas-liquid systems.** Chem. Eng. Res. Des. 2011, 89, 1308–1320.

MARTINS, P. R. L. **Avaliação do processo de absorção de CO₂ com aminas utilizando HYSYS ®.** Rio de Janeiro, 2011.106 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Escola de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2011.

MNRE. **Annualreport 2016-2017**. Disponível em <<https://mnre.gov.in/file-manager/annual-report/2016-2017/EN/pdf/1.pdf>>. Acesso em janeiro de 2019.

NOGUEIRA, L.A.H. **Biodigestão, a alternativa energética**. Editora Nobel, São Paulo, 1986.

NOCK, W.; WALKER, M.; KAPOOR, R.; HEAVEN, S. **Modeling the water scrubbing process and energy requirements for CO₂ capture to upgrade biogas to biomethane**. Ind. Eng. Chem. Res. 53 (32), 12783–12792. 2014.

OECHSNER, H.; LEMMER, A. **Was kann die Hydrolyse bei der Biogasvergärung leisten?** VDI-Berichte 2057, pp. 37 – 46. 2009

OFORI-BOATENG, C.; KWOFIE, E. M. **Water Scrubbing: A Better Option for Biogas Purification for Effective Storage**. World Applied Sciences Journal 5 pp. 122-125. 2009

ONDA, K.; TAKEUCHI, H.; OKUMOTO, Y. **Mass transfer coefficients between gas and liquid phases in packed columns**. J. Chem. Eng. Jpn. 1968.

PECORA, V. **Implantação de uma unidade demonstrativa de geração de energia elétrica a partir do biogás de tratamento do esgoto residencial da USP – Estudo de caso**. 2006.

PERRY, R. H.; GREEN, D. W. **Perry's chemical engineers handbook**. New York, McGraw-Hill. 2008

RASI, S.; LANTELA, J.; VEIJANEN, A.; RINTALA, J. **Landfill gas upgrading with counter current water wash**. A Journal on Waste management 28 pp. 1528-1534. 2008.

REID, R.C.; PRAUZNITZ, J. M.; POLING, B. E. **The Properties of Gases and Liquids**, fourth ed., McGraw-Hill Book Company, 1988.

SALDARRIAGA, D. **Small-Scale Biogas Upgrading System Modeling Tool Development**. Master of Science Thesis.KTH School of Industrial Engineering and Management, 2018

SALAZAR, A. R. G. **Estudo da utilização do biogás como fonte de energia renovável no processo produtivo de indústrias de bebidas**. 2014. 152 p. Dissertação (Mestrado em Eficiência Energética e Sustentabilidade) – Faculdades de Engenharia, Arquitetura e Urbanismo e Geografia. Universidade Federal de Mato Grosso do Sul. Campo Grande, 2014.

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; FAHL, F. **Biogas: developments and perspectives in Europe, Renewable Energy**. doi: 10.1016/j.renene.2018.03.006. 2018

SCARLAT, N.; DALLEMAND, J. F.; MONFORTI-FERRARIO, F.; BANJA, M.; MOTOLA, V. **Renewable energy policy 20 framework and bioenergy contribution in the European Union – An overview from National 21 Renewable Energy Action Plans and Progress Reports**, Renew. Sustain. Energy Rev. 51 (2015) 969– 22 985. doi:10.1016/j.rser.2015.06.062.2

SEADER, J. D., HENLEY, E. J. **Separation Process Principles**. New York, Wiley and Sons, 1998.

SILVA, C.; BRANDT D.A. **Theoretical approach to the process of generating biomethane from agroindustrial waste**. 2017. 69 p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Federal Technology University - Paraná. Ponta Grossa, 2017.

SINNOTT, R. K.; COULSON, J. M.; Richardson, J. F. **Coulson & Richardson's chemical engineering: Vol. 6** .Oxford: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005.

SMITH, J. M.; VAN NESS, H. C; ABBOTT, M. M. **Introdução à Termodinâmica da Engenharia Química**, 7a Ed., LTC – Livros Técnicos e Científicos Editora, Rio de Janeiro, 2007.

SUGIHARTO, A.; SARTO, S.; HIDAYAT, M. **Dynamic performance of water scrubbing system in biogas purification.** In Proceedings of American Institute of Physics (AIP) Conference; AIP Publishing: Melville, NY, USA, 2018; Volume 1977, p. 020056.

SUN,Q.; LI, H.;YAN, J.;LIU, L.;YU, Z. **Selection of appropriate biogas upgrading technology – a review of biogas cleaning, upgrading and utilization.** Renew Sustain Energy Rev 2015; 51:521–32.

TAYLOR, C.; KOOIJMAN, H.; KRISHNA, R. **Real-World Modeling of Distillation.** Chemical Engineering Progress, 2003, 98, 7, 28–39.

UBAYDULLAEV, B. **Feasibility Study for the University of Twente Campus Closed Water Cycle,** Section: Feasibility Study for Use of Sustainable Energy from Wastewater Sludge and Possibilities of Wastewater Sludge Reuse, University of Twente, Enschede 2010.

UNFCCC. United Nations Framework Convention on Climate Change Convenção. **21º Conference of the Parties.** Acordo de Paris, 2015.

WALOZI, R.; NABUMMA, B.; SEBITI, A. **Application of Low Pressure Water Scrubbing Technique for Increasing Methane Content in Biogas.** Universal Journal of Agricultural Research, 4 , 60 - 65. doi: 10.13189/ujar.2016.040206. 2016

RUSCHEL, A. P. **A Azzola e a cultura arrozeira.** Goiânia: EMBRAPA-CNPAP, 1990. 16p. Circular Técnica, 25.

VALTZ, A.; CHAPOY, A.; COQUELET, P., RICHON, D. **Vapour–liquid equilibria in the carbon dioxide–water system, measurement and modelling from 278.2 to 318.2K.** Fluid Phase Equilibria, 2004. 226: p. 333-344.

WAGNER, I.; STICHLMAIR, J.; FAIR, J. R. **Mass Transfer in Beds of Modern, High-Efficiency Random Packings.** Ind. Eng. Chem. Res. 1997, 36, 227–237.

WANDREY, C.; AIVASIDIS, A. **Zur Reaktionskinetik der anaeroben Fermentation**; Chemie-Ingenieur-Technik 55, n° 7, pp. 516 – 524, Weinheim, 1983

WIEDMANN, T.; MINX, J. **A Definition of 'Carbon Footprint'**. In: C. C. Pertsova, Ecological Economics Research Trends: Chapter 1, pp. 1-11, Nova Science Publishers, Hauppauge NY, USA. 2008

WYLOCK, C. E.; BUDZIANOWSKI, W. M. **Performance evaluation of biogas upgrading by pressurized water scrubbing via modelling and simulation**. Chemical Engineering Science, 170, 639–652. doi:10.1016/j.ces.2017.01.012. 2017